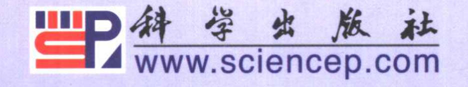


当代
杰出青年
科学文库

有机膨润土及其在污染控制中的应用

朱利中　陈宝梁　著



(X-0168.0101)



朱利中，男，1959年10月生于浙江上虞。浙江大学教授、博士生导师。1997年入选国家“百千万人才工程”，2001年获国家杰出青年科学基金。现任浙江大学环境污染控制技术研究所所长，兼任亚洲废弃物管理协会副理事长、中国环境科学学会大气环境分会副理事长、国家自然科学基金委员会化学学科评议组成员(2002～2005年）、教育部环境科学教学指导分委员会委员等职。主要从事环境化学领域的教学科研工作，重点研究有机膨润土及其污染控制应用、土壤有机污染修复、室内空气污染及健康风险、安全饮用水保障技术等。编写出版《环境化学》等4部教材或专著，发表论文200多篇， SCI收录66篇，其中13篇发表在*Environ. Sci. Technol.*，被SCI源期刊论文他引300多次。7项成果获省部级二三等奖，获国家发明专利4项。



陈宝梁，男，1973年11月生于浙江苍南。分别于1999年和2004年获浙江大学环境科学硕士和博士学位，现为浙江大学副教授、硕士生导师。主要从事环境污染修复与控制、有机污染物的环境界面化学等领域的研究工作。曾主持2项国家自然科学基金、1项浙江省自然科学基金、1项浙江省科技计划课题，参与多项国家级课题。发表论文37篇(SCI收录16篇)，其中6篇发表在*Environ. Sci. Technol.*上。获浙江省科技进步二等奖1项(排名第2)，国家发明专利授权1项。参与编写《21世纪的环境化学》、《环境化学实验》、《环境化学进展》等3本教材或专著。2005年入选教育部“新世纪优秀人才支持计划”，获中国环境科学学会第六届青年科技奖。

ISBN 7-03-017103-9



销售分类建议：环境科学

ISBN 7-03-017103-9
定 价：50.00 元

当代杰出青年科学文库

有机膨润土及其在污染控制中的应用

朱利中　陈宝梁　著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书评述了有机膨润土及其在污染控制中的应用进展，详细介绍了有机膨润土的合成方法及其结构特征，水中有机膨润土的吸附性能、机制及规律，有机膨润土对VOC的吸附特征及机制，有机膨润土吸附有机污染物的结构-效应关系，有机膨润土合成-废水处理一体化工艺，有机膨润土的回收利用方法，有机膨润土的生产及工程应用，有机膨润土在环境污染控制中的应用及研究展望等内容。

本书可作为环境科学与工程、材料科学等专业的研究生教学参考书，也可供环境科学、环境保护、黏土科学及相关科技工作者、工程技术人员参考使用。

图书在版编目（CIP）数据

有机膨润土及其在污染控制中的应用/朱利中，陈宝梁著. —北京：科学出版社，2006

（当代杰出青年科学文库/白春礼主编）

ISBN 7-03-017103-9

Ⅰ. 有… Ⅱ. ①朱…②陈… Ⅲ. 有机化合物：膨润土-应用控制-污染控制 Ⅳ. X32

中国版本图书馆CIP数据核字（2006）第029432号

责任编辑：袁 琦 朱 丽 吴伶伶 王国华/责任校对：刘小梅

责任印制：钱玉芬/封面设计：陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

http://www.sciencep.com

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2006年6月第 一 版 开本：B5（720×1000）

2006年6月第一次印刷 印张：14

印数：1—2 000 字数：267 000

定价：50.00元

（如有印装质量问题，我社负责调换〈科印〉）

《当代杰出青年科学文库》编委会

前　言

我国膨润土矿产资源丰富，居世界首位；探明储量 17 亿 t 以上，总蕴藏量大于 70 亿 t。有机膨润土吸附性能良好，在废水、废气吸附处理及污染环境修复中有很好的应用前景。但由于合成工艺复杂、废水处理中固-液分离困难、不易回收利用、处理成本较高等原因，有机膨润土未能应用到废水处理等环境工程领域。为此，十多年来，我们在国家自然科学基金（20125719、29777007、50378081）、国家高技术研究发展计划（“863 计划”）（2002AA302305）、浙江省青年人才基金（RC99032）、浙江省教委基金等资助下，研发了一系列新型高效有机膨润土，并首次应用微波合成有机膨润土；表征了新型有机膨润土的结构特征；深入探讨了废水、废气吸附处理中各类有机膨润土的结构-效应关系，特别是有机膨润土吸附处理废水或空气中有机污染物的性能、机制及其与改性时所用原土、表面活性剂种类、组成、浓度及有机物本身性质等之间的关系，发现有机膨润土能高效吸附处理水中多环芳烃等难降解有机污染物；开发了有机膨润土合成-废水处理一体化新工艺，建立了有机膨润土回收利用的方法；攻克了新型有机膨润土合成生产、废水处理工艺、回收利用等一系列技术难题，取得了具有我国自主知识产权的有机膨润土合成生产和污染控制的成套技术。开发的部分新型有机膨润土已批量生产，并成功应用到焦化废水、印染废水及电镀废水处理工程，为有效开发和利用我国丰富的膨润土资源及促进其在环境保护中的应用提供了科学依据和技术支撑。

本书评述了有机膨润土及其在污染控制中的应用进展，详细介绍了有机膨润土的合成方法及其结构特征，水中有机膨润土的吸附性能、机制及规律，有机膨润土吸附有机污染物的结构-效应关系，有机膨润土合成-废水处理一体化工艺，有机膨润土对 VOC 的吸附特征及机制，有机膨润土的回收利用方法，有机膨润土的生产及工程应用，有机膨润土在环境污染控制中的应用及研究展望。

本书是在总结近十多年来课题组发表的论文和申请的专利的基础上撰写的。在此，特向先后参加课题研究的苏玉红、沈学优、葛渊数、田森林、朱建喜、李济吾、雷乐成等表示衷心感谢。

由于作者水平有限，书中错误在所难免，欢迎读者批评指正。

作　者

2006 年 3 月 28 日

目　　录

第1章　有机膨润土及其在污染控制中应用进展

当前大气、水体、土壤和生物等环境介质已普遍受到化学物质的污染，影响了生态环境的功能和人群健康。环境污染控制和修复是国内外环境科学和工程领域必须解决的重大问题之一[1,2]，为此，需不断探索环境污染控制与修复的新材料、新方法和新技术。膨润土是国内外开发最早、应用最广的非金属矿物之一。由于矿物的表面吸附作用、层间阳离子的交换作用、孔道的过滤作用及特殊的纳米结构-效应等，膨润土在环境污染控制中得到了广泛关注。有机膨润土是有机黏土系列中研究最多的一种，具有良好的吸附性能，在废水、废气吸附处理及环境污染修复中有良好的应用前景[3,4]。

有机膨润土是由有机分子、离子、聚合物等以共价键、离子键、氢键、偶极作用以及范德华力等与蒙脱石（膨润土的主要成分）结合而成的蒙脱石有机复合物。常用的膨润土改性剂是季铵盐阳离子表面活性剂，根据改性时所用阳离子表面活性剂的不同，有机膨润土可以分为单阳离子有机膨润土、双阳离子有机膨润土、阴-阳离子有机膨润土和阳-非离子有机膨润土。1949年，Jordan[5]首次使用有机铵盐制得膨胀性、疏水性较强的有机膨润土，之后又合成了一系列有机膨润土[6,7]；1991年，Smith等[8]首次用溴化十二烷基三甲基二铵合成了双阳离子头基有机膨润土；1995年，Smith等[9]首次用两种不同碳链长度的季铵盐阳离子表面活性剂改性合成了含有两种碳链的双阳离子有机膨润土；2000年以来，Zhu等[10]首次合成了阴-阳离子有机膨润土、阳-非离子有机膨润土。

有机改性后的膨润土表面由亲水性变为疏水性，有机碳含量大大提高，对环境中疏水性有机污染物的吸附性能明显增强。研究表明，有机膨润土吸附水中有机污染物的能力比原土（未改性的膨润土）高几十倍至几百倍[10~15]；对水中有机物的吸附系数（K_{oc}）约是土壤或沉积物的10～20倍[16,17]。因此，有机膨润土是良好的环境吸附材料，能有效吸附处理废水、废气中的有机污染物，常用作土壤、地下水有机污染修复剂，有机废气处理剂，危险固废稳定剂。

膨润土的开发应用始于1898年[18]，在水处理中的应用可追溯到20世纪30年代[19~21]，当时将膨润土用作混凝剂处理水和废水；有机膨润土应用于水处理研究则始于40年代末。50～60年代，人们主要研究有机膨润土吸附水中有机物的性能[22~25]；Barrer等[26]则系统研究了各种有机膨润土对有机、无机气体的吸附、分离作用。70～80年代，人们集中探讨单阳离子有机膨润土的吸附机制及

影响因素[14,15]。90 年代以来，人们开始研究双阳离子有机膨润土吸附有机物的机制及性能[8,9,13]，并继续深入研究有机膨润土的吸附性能及机制。

长期以来，由于合成工艺复杂、废水处理中固-液分离困难、不易回收利用、处理成本较高、常见的有机膨润土功能结构单一而不能有效处理各类复杂的有机废水等原因，有机膨润土在废水处理等污染控制中的应用仍停留在实验室研究阶段。此外，有机膨润土的结构特征、吸附性能及机制研究尚不能为开发及应用新型高效有机膨润土提供技术支撑。为此，1993 年以来我们研发了一系列新型的双阳离子有机膨润土、阴-阳离子有机膨润土[10,27,28]、阳-非离子有机膨润土，并首次应用微波合成有机膨润土；分析表征了新型有机膨润土的结构特征；深入探讨了废水、废气吸附处理中各类有机膨润土的结构-效应关系，特别是有机膨润土吸附废水或空气中有机污染物的性能、机制及其与改性时所用原土、表面活性剂的种类、组成、浓度及有机物本身性质等之间的关系，发现有机膨润土能高效吸附处理水中多环芳烃等持久性有机污染物，并于 1998 年综述了有机膨润土在废水处理中的应用及其进展[29]；开发了有机膨润土合成-废水吸附处理一体化新工艺；建立了有机膨润土回收利用的方法；攻克了新型有机膨润土合成生产、废水处理工艺、回收利用方法等一系列技术难题，取得了一些具有我国自主知识产权的有机膨润土合成生产和污染控制的成套技术。南京大学王晓蓉等也深入研究了有机膨润土的吸附性能及工程应用，探讨了生物法回收利用有机膨润土的方法，取得了较大进展。

有机膨润土及其在环境污染控制和修复中的应用研究已成为国内外环境科学与工程领域的热点之一。有关这方面研究的论文统计见图 1-1。本章将介绍膨润土和有机膨润土的结构性质，重点阐述有机膨润土在有机废水、废气吸附处理和污染环境修复中的应用和机制，以及有机膨润土回收利用的方法。

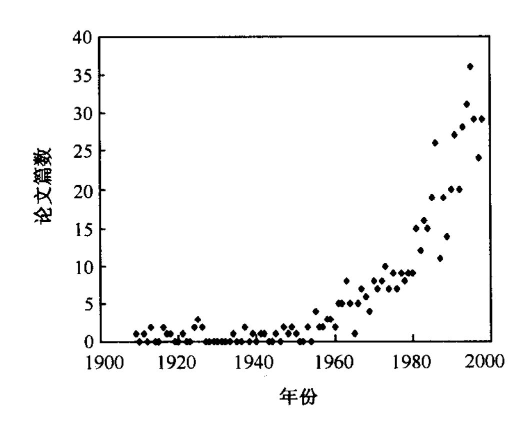


图 1-1　20 世纪发表的有机膨润土及其应用的论文

1.1 膨　润　土

1.1.1 膨润土的基本性质、结构及组成

膨润土又叫膨土岩或斑脱岩，是以蒙脱石（也称微晶高岭石、胶岭石等）为主要成分的黏土岩——蒙脱石黏土岩，是应用最为广泛的非金属矿产之一。膨润土具有良好的吸水膨胀性、黏结性、吸附性、催化活性、触变性、悬浮性、可塑性、润滑性和阳离子交换等性能，因而它被作为黏结剂、吸收剂、吸附剂、填充剂、催化剂、触变剂、絮凝剂、洗涤剂、稳定剂和增稠剂等，广泛应用于冶金、机械、化工、石油、纺织、食品、水利、交通、医药、造纸和环保等领域。

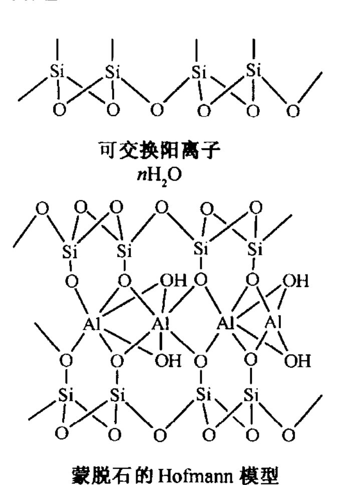
膨润土最早于 1898 年在美国怀俄明、达科他、蒙大拿等地区发现，得名于美国怀俄明州洛基山河附近的钠质膨润土产地“Fort Benton”[18]。膨润土主要由含水的铝硅酸盐矿物组成，主要化学成分是二氧化硅、三氧化铝和水，有时氧化镁和氧化铁含量也较高，钙、钠、钾等碱金属和碱土金属常以不同形式和含量存在于膨润土中。根据交换性钠离子和钙离子的相对含量，膨润土分为钠基膨润土和钙基膨润土。

膨润土最显著的性质是吸湿膨胀性和阳离子交换性。吸附水或有机物之后，膨润土底面间距 d_{001} 增大，导致体积膨胀，能吸附 8～15 倍于自身体积的水量；膨润土有很强的离子交换能力，阳离子交换容量为 50～150 $cmol \cdot kg^{-1}$，对各种气体、液体、有机物质有一定的吸附能力，最大吸附量可达 5 倍于自身的质量。膨润土的这些性质主要取决于所含的蒙脱石种类和含量。

蒙脱石为含水的层状铝硅酸盐矿物，理论分子式与叶蜡石结构相当 $[(OH)_4Si_8Al_4O_{20}]$，单位晶胞由两层硅氧四面体夹一层铝氢氧四面体组成，蒙脱石八面体中的 Al^{3+} 和（或）四面体中的 Si^{4+} 往往部分（或全部）被其他阳离子置换。蒙脱石晶层表面都是氧原子，没有氢氧原子组，晶层间没有氢键结合力，只有松弛的范德华力联系；晶层间距离为 0.96～2.14 nm；水分子或其他交换性阳离子可以进入层间。此外，蒙脱石表面带负电性，其来源为：①在黏土矿物形成过程中，常常会发生同晶替代作用，在蒙脱石的四面体中有不少于 1/15 的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 置换，八面体中有 1/6～1/3 的 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 置换，造成晶层间产生永久性负电荷，它不受 pH 的影响；②离子吸附的电负性，当 Si—O、Al—O 或 Al—OH 在水介质中发生断裂时，在晶体端面的破键能吸附一定的离子，pH ＞7时端面带负电性；③晶格离解形成的电负性，八面体晶片在水介质中可分离出 Al^{3+} 和 OH^- 或（AlO_3^{3-}），从而使端面在 pH ＞7 时，因 Al^{3+} 离解占优势而带负电性，此负电荷由处于层状结构外部的 K^+、Na^+ 等来平衡，这些离子的水解，使膨润土为亲水性环境。天然膨润土中有机碳含量很低，如浙江的钠基膨

润土（60 cmol · kg^{-1}）有机碳含量仅为 0.057%。膨润土具有很大的表面积（600～800 $m^2 \cdot g^{-1}$），它不仅有很大的外表面，而且具有巨大的内表面。巨大的表面积伴随产生巨大的表面能，使其具有较大的吸附能力。这些特征决定了蒙脱石具有较高的阳离子交换容量（CEC＝80～120 cmol · kg^{-1}）及良好的吸附性能，为膨润土及改性膨润土在水处理中的应用奠定了基础。

蒙脱石的晶体结构属于单斜晶系，a_0＝5.23 nm，b_0＝9.06 nm，c_0在 0.96～2.05 nm 之间变化，与层间交换性阳离子类型和水分子层厚度有关[30]。蒙脱石的晶体结构模型对研究其性质和改性途径等有重要意义，但人们的认识并不一致，具有代表性的是如图 1-2 所示的 Hofmann 和 Edelman 结构[31]。两者差别在于 Si—O 四面体层的结构差异，Hofmann 结构的 Si—O 四面体处于同一高度，而 Edelman 结构的 Si—O 四面体则有两种相反的取向，同一层 Si—O 四面体处于两种不同的高度，一些羟基出现在层面上，取代翻转的 Si—O 四面体的顶端氧。Hofmann 结构可以说明蒙脱石的 XRD 等实验现象，但不能解释诸如线性膨胀性、高度离子交换性等蒙脱石的某些性质和现象。Edelman 结构由于 Si—O 四面体的两种相反取向，层面上存在的羟基与蒙脱石的线性膨胀性有关。翻转的 Si—O 四面体与柱化剂的羟基可能存在某种反应，因此，Edelman 结构能更好地解释多孔黏土材料的形成机制[32,33]。该模型的主要依据之一是蒙脱石可以和亚硫酰（二）氯等有机物发生酯化反应，但后来证实这类反应并非由内部羟基引起[34]。



蒙脱石的 Hofmann 模型　　　　蒙脱石的 Edelman 模型

图 1-2　蒙脱石晶体结构

蒙脱石晶格中的负电荷具有吸附阳离子和极性有机分子的能力。层间存在的 Mg^{2+}、Ca^{2+}、Na^{+}、K^{+}、H^{+} 以及 Li^{+} 等，在一定条件下可以互相取代，一般

在悬浮液中，浓度高的阳离子可交换浓度低的阳离子；在给定价态的阳离子系列中，阳离子的选择性吸附与水化半径呈负相关，即水合离子半径越小，吸附越强；离子浓度相同的情况下，它们的大致交换顺序是 $Li^+ < Na^+ < K^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$。

蒙脱石的化学式为 $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 3H_2O$、$(MgCa)O \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot nH_2O$或 $m\{Mg_3[Si_4O_{10}][OH]_2\} \cdot p\{(Al, Fe^{3+})[Si_4O_{10}][OH]_2\} \cdot nH_2O$。理论化学组成为：$SiO_2$ 66.7%，Al_2O_3 25.3%，H_2O 8%。

蒙脱石层间能吸附和放出水分子和（或）有机阳离子，其含量与蒙脱石的交换性阳离子的性质有关。膨润土具有较大的比表面积，虽然它的外表面积较小，只有十几到几十克每平方米，但根据晶体结构计算的内表面积很大，理论总表面积可达 600～800 $m^2 \cdot g^{-1}$，是膨润土广泛应用废气、废水吸附处理等方面的基础。但在自然状态下，膨润土层间主要被水分子和平衡阳离子占据，交换能力较弱的分子难以进入层间。因此，提高膨润土吸附性能的主要途径是改变其内部的疏水性，增强对弱极性物质的吸附，其次是在层间引入其他物质，利用其层间易膨胀性，扩大层内空间。

1.1.2　层间域概念及表面性质

蒙脱石等黏土矿物具有很高的比表面积、强的表面活性以及价廉易得等特性，作为一种新型矿物吸附材料已得到较广泛的应用。例如，在地质及土木工程中可用作重金属的吸附剂[35～38]、放射性元素[39～42]和有毒有机污染物的阻隔层(barrier)[43]、水相及非水相的增稠剂、废水吸附处理材料[44,45]、抗菌剂等。所有这些应用过程都涉及黏土矿物层间内部空间的界面——层间域。

蒙脱石层间域是指结构层之间的几何空间，其空间可以有化学组分存在，也可以是空的（图 1-3 中虚线所示范围）。层间域高度可通过 XRD 方法测定，即用

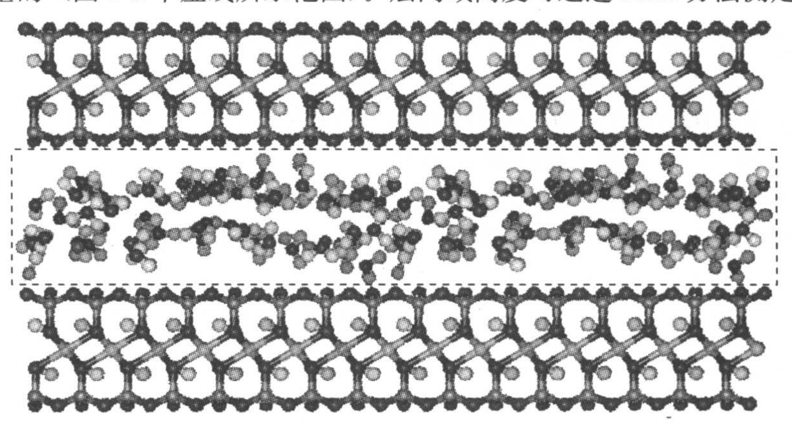


图 1-3　蒙脱石矿物层间域结构

XRD 测定的 d_{001} 减去 0.96 nm（两个四面体片和一个八面体片的厚度）。自然情况下，蒙脱石层间是由层间可交换性阳离子及水分子来填充。由于与水结合能力的不同，自然状况下钙基蒙脱石通常会形成两个水分子层高度，为 0.5～0.6 nm，而钠基蒙脱石层间域内为单个水分子层高度，为 0.25～0.3 nm。因此，自然状况下 d_{001} 为 1.5 nm 左右可判定为钙基蒙脱石，而 d_{001} 为 1.2 nm 左右为钠基蒙脱石。

由于蒙脱石颗粒（粒径＜ 2 μm）通常是由成百上千的蒙脱石结构单元层堆垛而成，单元层之间构成的层间域就成为一个具有巨大的内表面空间。相对而言，颗粒外缘表面则显得较小。即使按照粒径 0.1 μm 计算，每个蒙脱石黏土颗粒中也会有约数十个结构单元层“片体”所夹的层间域，其颗粒整体外表面积相对于层间域内部表面积要小得多，有学者甚至认为发生在这种（001）面之外的作用几乎可以忽略不计[46]。

蒙脱石的层间距（d_{001}）随水分子和（或）有机阳离子含量的增加而增大，其变化范围为 0.96～2.05 nm，有机大分子/离子进入层间时，层间距可增大到 4.8 nm，此时层间会形成由吸附胶束（admicelle）组成的、具有表面活性剂单层、双层等结构的层间有机相[47]。

黏土矿物的层间域是近年来最活跃的研究内容之一[48,49]。研究层间域性质，不仅有理论意义，而且有实际应用价值，如通过离子交换、插入置换、层间聚合、层间催化、交联柱撑等物化方法，把其他离子或化合物引入黏土矿物层间，改变其层间域电荷、介质环境、层间距，破坏黏土矿物的层电荷分布平衡，使其结构与性质（酸碱环境、极性条件等）发生相应的变化，制备出具有不同功能性质的新型高效吸附材料。

1.1.3 我国膨润土资源及开发概况

膨润土是一种重要的非金属矿产，世界上膨润土资源丰富、分布广泛。我国膨润土资源，居世界首位，分布在 23 个省区，已发现矿点 400 多处，并有超大型矿床，总蕴藏量大于 70 亿 t，探明储量 17.4 亿 t，具有较高利用价值的钠基膨润土达 5.86 亿 t，其中工业储量 2.05 亿 t[50]。

膨润土的应用领域非常广泛，自 1920 年美国开始应用膨润土代替一般黏土，用作铸造型砂黏结剂以来，在机械、冶金、钻探、石油、化工、食品、环保等行业中的应用不断扩展。近年来，膨润土的消费已由传统的钻井泥浆、铁矿球团和铸造三大行业向石化、轻工、农业、医药、环保、建筑等领域广泛延伸，膨润土的需求量也相应增加。全球各种膨润土年总消费量 1000 万 t。世界白色膨润土的年消费量在 15 万 t 左右，每吨价格从 200 美元到超过 1500 美元。有机膨润土年产量为 3 万～4 万 t，美国有机膨润土的每吨价格为 3500～4960 美元。

国际上膨润土的开发应用已有上百年历史，而我国膨润土的开发利用的程度很低，累计开采量不足已探明储量的 1%。生产的膨润土产品多为初级产品，其中 4/5 仅用于冶金球团、铸造型砂的黏结剂、钻井泥浆及油脂脱色等。国内外对膨润土深加工产品，如 AP Ⅰ级钻井泥浆土、白炭黑、颗粒活性白土、分子筛、铸造级膨润土、有机膨润土、猫砂等的需求量大，往往供不应求。因此，在国际市场上我国膨润土贸易呈现“低出高进”的局面，即出口低级产品（原矿、铸造用、钻井用、低档活性白土等），进口高级产品（洗衣粉柔顺剂、高档有机膨润土、膨润土防水毯等）。近几年，随着纳米新技术的兴起，我国膨润土资源的开发利用正向精、尖、深方向发展。

1.2　膨润土的改性及有机膨润土

膨润土具有较大的比表面及阳离子交换容量，吸附性能较好，可用于废水中重金属等污染物的吸附处理。由于膨润土层间阳离子的水解，故未经改性的膨润土（原土）吸附处理水中有机物的性能较差，大大限制了膨润土在废水处理中的应用。自从 Jordan 制备有机膨润土以来，国内外大多采用季铵盐阳离子表面活性剂等改性制得有机膨润土，大大改善膨润土吸附去除水中有机污染物的性能。

蒙脱石具有盐的离子交换性、酸与醇的酰化、加成反应，不同反应类型形成不同键型的有机复合物。蒙脱石与卤代硅烷、羟基硅烷、卤代烷、酰氯环氧烷等反应，形成共价键为主的有机复合物；蒙脱石与中性分子如醇类等反应，形成以氢键、偶极作用为主的有机复合物。在环境污染控制和修复中应用的有机膨润土通常由季铵盐阳离子表面活性剂改性制得。季铵盐阳离子表面活性剂与蒙脱石发

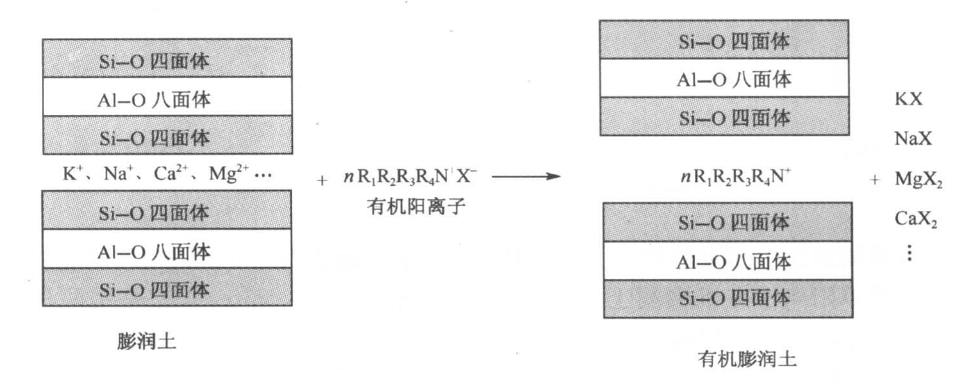


图 1-4　有机膨润土制备示意图

R_1、R_2是 C_1～C_4的烷基，一般是 CH_3—；R_3是 C_{12}～C_{18}烷基；R_4是 C_1～C_4烷基，C_{12}～C_{18}烷基或 C_7 的芳基；X^-为 Cl^-、Br^-、HSO_4^- 和 CH_3COO^-

生的离子交换反应如图 1-4 所示。常见的有机阳离子的名称及结构式见表 1-1。

表 1-1 常见的有机阳离子的名称及结构式

中文名称	英文名称	英文简称	结构式
二-十八烷基二甲基铵离子	dioctadecyldimethylammonium	$DODMA^+$	$H_3C—N^+(CH_3)(CH_2(CH_2)_{16}CH_3)—(CH_2)_{17}CH_3$
十六烷基三甲基铵离子	haxadecyltrimethylammonium	$HDTMA^+$ 或 $CTMA^+$	$H_3C—N^+(CH_3)_2—(CH_2)_{15}CH_3$
四甲基铵离子	tetramethylammonium	TMA^+	$H_3C—N^+(CH_3)_2—CH_3$
三甲基苯基铵离子	trimethylphenylammonium	$TMPA^+$	$H_3C—N^+(CH_3)_2—C_6H_5$
三甲基苄基铵离子	benzyltrimethylammonium	$BTMA^+$	$H_3C—N^+(CH_3)_2—CH_2—C_6H_5$
三乙基苯基铵离子	benzyltriethylammonium	$BTEA^+$	$C_6H_5—N^+(CH_2CH_3)_2—CH_2CH_3$
十六烷基吡啶离子	hexadecylpyridinium	$HDPY^+$	$C_5H_5N^+—CH_2(CH_2)_{14}CH_3$
十四烷基吡啶离子	myristylpyridinium	MP^+	$C_5H_5N^+—CH_2(CH_2)_{12}CH_3$

有机膨润土主要有四类：一是用单一季铵盐阳离子表面活性剂改性的有机膨润土，即单阳离子有机膨润土（single-cation organobentonite）；二是用两种不同碳链长度的季铵盐阳离子表面活性剂改性制得的双阳离子有机膨润土（dual-cation organobentonite）；三是用阴离子和阳离子表面活性剂共同改性制得的阴-阳离子有机膨润土（anion-cation organobentonite）；四是用阳-非离子表面活性剂共同改性制得的阳-非离子有机膨润土（nonionic-cation organobentonite）。其中单阳离子有机膨润土又可分为长碳链有机膨润土（由长碳链季铵盐阳离子表面

活性剂，如 CTMAB 改性膨润土制得）和短碳链有机膨润土（由短碳链季铵盐阳离子表面活性剂，如 TMAB 改性膨润土制得）。

常见的有机膨润土制备方法有湿法和干法两种。其中用湿法制备有机膨润土，以水为分散介质，将膨润土先制成浆液，再与季铵盐等有机阳离子进行交换反应，制得有机膨润土，然后用水洗涤，在温和条件下将有机膨润土干燥。干法制备有机膨润土的方法如下：将膨润土和适量的季铵盐等有机阳离子（占膨润土质量的 15%～55%）充分混合，在无水和高于季铵盐有机阳离子熔点的温度下反应 5～30 min，反应完毕后经研磨、过筛，制得有机膨润土。常见的有机膨润土是用单一长碳链季铵盐阳离子表面活性剂（如 CTMAB）通过阳离子交换制得的。由于季铵盐阳离子进入膨润土的层间，有机膨润土的层间距比原土增大，其改变值与所用的阳离子表面活性剂的种类和浓度有关。Zhang 等[51]的研究表明，当加入的季铵盐的量低于蒙脱石 CEC 的 70%时，99%以上季铵盐阳离子被交换吸附；吸附方式有两种：一是离子交换反应；二是季铵盐在非离子交换点上的吸附。

人们常根据不同需要对膨润土进行改性或活化处理，选用不同的改性物质，制得各种改性膨润土[52,53]，具有吸附功能、变色功能、抗菌功能、催化功能等。常用的改性剂有以下几类物质：①烷基季铵离子；②吡啶盐离子；③双环胺阳离子；④金属螯合物；⑤多核羟基金属阳离子；⑥聚合物等。主要的改性方法及相应的目的和用途见表 1-2。

表 1-2　膨润土的主要改性方法及目的和用途

改性方法	改性目的、用途
物理改性	
热活化	
超声处理	脱水、脱羟基，减小水膜的吸附阻力；硅酸盐层剥离；脱水、去杂质及扩孔
微波处理	
等离子体处理	
化学改性	
金属离子交换	催化
吸附	非离子有机膨润土
酸活化	增加硅铝比，增大比表面积，增强表面酸性
剥层和再聚集	用于聚合物/黏土纳米复合材料制备
层间或颗粒内外聚合	纳米复合材料，中孔材料
无机、有机阳离子键合	无机、有机阳离子复合物交换
有机物接枝	如硅烷化改性
有机阳离子交换	有机膨润土
聚合(羟基金属)离子柱撑	无机柱撑膨润土(PILC)

从改性剂的类型，制得的膨润土可分为有机膨润土、无机膨润土、有机-无机复合膨润土。有机-无机复合膨润土的制备及其应用研究起步较晚。1989 年 Faley 首先利用表面活性剂与无机改性膨润土混合处理有机废水；1990 年，Srinivasan 等[54,55]用有机-无机黏土吸附工业废水中的苯并［a］芘（BaP）和氯酚类，1990 年，Keeran 等首次合成 CPC-羟基铝复合膨润土，并进行结构表征和吸附性能研究；1991 年，Michot 等[56]用非离子表面活性剂改性膨润土制得有机-无机复合膨润土，研究其吸附氯酚的性能。国内有人用有机-无机改性柱撑蒙脱石，研究了吸附苯酚的性能。结果表明，用表面活性剂改性的柱撑蒙脱石，能大幅度提高吸附苯酚的能力。但目前的研究仅限于少数几种阳离子表面活性剂和无机聚合离子改性膨润土，并研究对特定有机物的吸附效果，没有同时吸附-混凝处理复杂废水中的有机物、磷酸盐等污染物，有关有机-无机复合膨润土的纳米结构效应、吸附-混凝协同作用机制与合成方法间的关系以及回收利用等方面的研究很少，这制约了有机-无机复合膨润土在污染环境控制、修复领域，特别是废水、废气处理中的应用。

此外，近几年国内外一些学者通过层间插入[57]，在纳米尺度上实现了聚合物与蒙脱石的复合，制备了黏土-聚合物纳米复合材料，以改善材料的拉伸、耐热、强度等性能，这些材料被广泛用于航空、汽车、家电、电子等行业。

1.3 有机膨润土在环境污染控制及修复中的应用

1.3.1 改性膨润土在废水处理中的应用

膨润土被广泛用于工业废水中重金属、有机污染物及染料等的吸附处理，放射性废弃物的处置，赤潮生物絮凝、有害赤潮的抑制，饮用水中氟化物的去除，油污处理、废塑料处理、城市垃圾处理、空气净化与废气处理等领域。膨润土在废水处理中主要用作吸附剂和絮凝剂。早在 20 世纪 30 年代，Olin 等已将膨润土用于水和废水的处理中。最近十多年，膨润土在废水处理中的应用研究较为活跃。

张彩云、蒋引珊等分别用膨润土吸附处理水中的重金属；夏海萍等研究了膨润土对重金属离子的吸附动力学；Beveridge 等研究了表面活性剂对膨润土等黏土吸附重金属离子的影响，结果表明，当水溶液中非离子表面活性剂浓度大于 0.1%（质量分数）时将显著影响蒙脱石的吸附作用，阳离子表面活性剂能减少蒙脱石对金属离子的吸附，而加入阴离子表面活性剂则能提高水中重金属的去除率。膨润土处理 Cu^{2+}、Zn^{2+}、Pb^{2+}、Ni^{2+}、Cd^{2+}、Cr^{3+} 等重金属废水的效果良好。高廷耀等研究了蒙脱石对水中苯、甲苯和乙苯的吸附作用；张彩云等还用膨润土吸附处理废水中苯酚；赵东源等则将天然蒙脱石用于处理印染废水，对酸性

阳离子染料的脱色率达 90%以上，COD 去除率达 96.9%。张法军等用膨润土絮凝剂处理味精废水；夏海萍等还用膨润土吸附处理焦化废水中的氨氮。蒙脱石还可以用来吸附处理水中喹啉等有机物。Narine 等的研究表明，膨润土对百草枯、杀草快、劳氏素三种农药的吸附量超过其阳离子交换容量（CEC），而对亚甲基蓝、新亚甲基蓝、孔雀绿的吸附量相当于其 CEC。

由于膨润土在水中具有膨胀性、分散悬浮等特性，因此用膨润土原土处理废水时，效果较差，特别是固-液分离速度慢，絮凝物脱水效果差，影响其实际应用。于是人们用膨润土-混凝剂联合处理废水，进一步提高去除率及固-液分离效果。杭瑚等用膨润土-聚合氯化铝（PAC）联用处理废水中的 Pb^{2+}、Cd^{2+} 及 Cr(Ⅲ)，对废水中的 Pb^{2+} 去除率达 93.1%。他们还研究了天然膨润土对阳离子，分散、还原、中性、活性和直接等类型有机染料的吸附特性，发现膨润土吸附-絮凝法处理染料溶液的脱色效果比单纯絮凝法提高了 20%～40%；0.01%膨润土加 0.005%聚合氯化铝（PAC），可使阳离子染料为主的印染废水脱色率达 94%～100%。王泽民等用硅藻土-膨润土复合净化剂处理以稻草为原料的造纸废水，COD 去除率大于 71%，具有操作简便、絮凝物脱水快、处理周期短、费用低等优点。张积树等则研究了水解聚丙烯酰胺（HPAM）和增聚羟基氯化铝（PACS）对钠基蒙脱石悬浮体的絮凝作用，结果表明，絮凝剂混合使用比单独使用时效果显著。

一般用于废水处理的膨润土是经过一次或二次改性处理，或将膨润土熔烧成粒状材料，进一步增强其吸附能力及去除效果。常见的膨润土改性方法有两种：一是活化法；二是添加无机或有机化合物或同时加入无机、有机化合物制得复合膨润土，以满足不同需要，并提高其吸附处理废水的能力。

活化膨润土的方法较多，有酸化法、氧化法、还原法、熔烧法以及氢化法等，其中以酸化法（用硫酸或盐酸处理）较为简单易行。当用酸活化膨润土时，酸与铝硅酸盐发生物理化学反应，首先是蒙脱石间的 K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+} 等阳离子转变为酸的可溶性盐类而溶出，从而削弱了原来层间的键力，使层状晶格裂开，晶层间距扩大，孔道被疏通，活性表面增加，膨润土的吸附能力显著提高。同时，在酸作用下，酸中的 H^+ 会逐渐置换位于晶格表面的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+}，置换后的一部分 H^+ 又可被溶液中的 Al^{3+} 所取代，从而生成吸附能力比 H^+ 强得多的铝离子或盐基性铝离子，使活性膨润土的吸附能力进一步增强。所以，酸化处理可达到较好的活化目的，制备出具有较强的吸附能力和脱色能力的活性膨润土（活性白土）。

朱利中等曾比较研究膨润土及酸性膨润土吸附重金属离子的性能，着重探讨了酸性膨润土去除废水中铅、镍、铜、镉、铬、锌的适宜条件，发现酸性膨润土较未改性的膨润土去除废水中重金属离子的效果更好，且容易分离。用酸性膨润

土，添加聚合氯化铝（PAC）及羟甲基纤维素钠（SCMC）制得改性膨润土混凝剂 Bcpb 来处理印染水，COD 去除率达 60%以上，去浊率大于 70%，脱色率高于 60%。

Isaacson 等用腐殖质、Na^+、H^+、Ca^{2+}、Cu^{2+}、Al^{3+} 和 Fe^{3+} 改性蒙脱石，并用于去除气相及水相中酚类化合物，发现用不同金属改性的蒙脱石吸附处理酚类化合物的顺序为：Fe^{3+}-蒙脱石＞Al^{3+}-蒙脱石＞Cu^{2+}-蒙脱石＞Ca^{2+}-蒙脱石。陈天虎等的研究表明，经钠化和无机聚合物改性处理，可大幅度提高天然蒙脱石对有机污染物的吸附能力；在改性蒙脱石投加量为 0.1%时，处理印染废水，COD 去除率为85%～94%，脱色率 88%～98%。叶舟等在碱性条件下用 $AlCl_3$、$MgCl_2$改性制得含 $Al(OH)_3$和$Mg(OH)_2$的 MHH-膨润土，显著提高造纸废水 COD 的去除率。Srinivasan 等用 $Al(OH)_3$改性膨润土，研究了八氯二苯二氧（杂）芑（octachlorodibenzodioxin，OCDD；二噁英）在改性膨润土上的吸附和解吸行为。

除活化、加入无机或有机物改性外，还可同时加入无机、有机物制得无机-有机复合膨润土，以进一步改善膨润土的吸附能力。Estes 等用柠檬酸钠-重碳酸钠-连二硫酸钠改性蒙脱石；研究表明，复合蒙脱石吸附水中低相对分子质量卤代烃的能力远高于原土，若溶液中含一定浓度的 NaCl（＞0.1 mol · L^{-1}），复合蒙脱石的吸附容量减小。孙家寿等用膨润土、硫酸铝、溴化十六烷基三甲胺（CTMAB）制成膨润土复合吸附剂，并将其用于处理煤气洗涤废水；当复合吸附剂用量为 20 g · L^{-1}，pH＝3.8 时，可使煤气洗涤废水的 COD 值由13 850 mg · L^{-1}降至 2286 mg · L^{-1}，去除率达 83.5%；酚由 1570 mg · L^{-1}降至 630 mg · L^{-1}，去除率达 59.9%；油类物质由15 000 mg · L^{-1}降至微量；SS 则由 2081 mg · L^{-1}降至 30 mg · L^{-1}，去除率达 98.6%。经膨润土复合吸附剂处理过的废水，再用活性炭吸附，COD、酚、油、悬浮颗粒物、色度的去除率均接近 100%。Srinivasan 等还比较深入研究了无机-有机复合膨润土的结构及性质，并将其用于去除工业废水中苯并［*a*］芘、多氯酚等有机污染物。

沈学优等分别用 $Zn(NO_3)_2$、$Cu(NO_3)_2$改性膨润土制得 ZnO-膨润土、CuO-膨润土，并分别研究了 ZnO-膨润土、CuO-膨润土、活性膨润土对水中苯胺光化学降解的催化作用。结果表明，改性膨润土能有效地催化苯胺的光解。因此，改性膨润土不论在废水吸附处理，还是在水中有机污染物的催化光解方面都有良好的应用前景。

吴平宵较为系统地评价了农药在蒙脱石层间域中的环境化学行为[58]，他认为农药分子与蒙脱石层间域界面的反应有 5 中模式，即分子吸附模式、氢键吸附模式、不可逆交换吸附模式、质子化吸附模式和吸附分解模式；并总结了 H^+、Li^+、NH_4^+、Na^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}、Al^{3+}、Fe^{3+} 等交换的蒙脱石对有机农药的吸附作用，特别是层间电荷的影响。

由于膨润土表面的亲水性，未经改性的膨润土在有机污染环境修复中效果较差，人们经常将膨润土进行有机改性制得有机膨润土，提高修复有机污染物的效率。有机膨润土在环境保护方面具有巨大的应用潜力，主要被用于废水的处理；用作气态有机污染物的吸附剂，色谱介质分离气态有机混合物的色谱柱；用作危险废物的稳定剂，有效阻止有机污染物的迁移，保护地下水资源不受酚类等有机污染物的污染；有机膨润土还可作为滤床处理石油污泥等含有易挥发有机污染物的废弃物；作为土地填埋防渗材料。有机膨润土在地下水及土壤污染修复方面应用研究也取得了较大的进展。但到目前为止，研究最多的是有机膨润土在废水、废气处理中的应用。

1.3.2　有机膨润土吸附处理有机废水的性能、机制和应用

有机膨润土吸附有机物的性能及其机制与改性时所用原土、表面活性剂种类、组成、浓度及有机物的本身性质等有关。Boyd 等[1]、王晓蓉等[2]、朱利中等[29]先后综述了有机黏土在污染环境修复和废水处理中的作用及机制。近年来，有关有机膨润土吸附水中有机物的性能、机制及规律方面的研究逐渐增多，但探讨得最多的是单阳离子有机膨润土吸附水中非极性有机物的性能及机制[11,12,14~17,59~65]，对于双阳离子有机膨润土的吸附性能及机制也有一些研究[8,9,13,66~68]，而对阴-阳离子有机膨润土的吸附性能及机制的研究则较少[10,27,28,69]。下面分别介绍各类有机膨润土吸附处理水中有机物的研究进展。

1. 单阳离子有机膨润土

单阳离子有机膨润土是由单一季铵盐等阳离子表面活性剂改性膨润土而成。1949 年 Jordan[6,7]较早合成单阳离子有机膨润土。根据季铵盐有机阳离子中烷基链的长短，单阳离子有机膨润土可分为短碳链有机膨润土和长碳链有机膨润土，它们具有不同的吸附性能和机制。

1977 年，McBride 等[70]用有机膨润土吸附去除水中有机污染物，比较了原土、Cu^{2+}改性土、十六烷基三甲基铵改性黏土以及活性炭对水中几种有机物的等温吸附曲线，发现有机黏土对间二氯苯和1,2,4-三氯苯（初始浓度为 10 $mg \cdot L^{-1}$）的去除率分别为 71%和 57%，而活性炭对它们的去除率分别为 99%和 100%。Wolfe 等[71]用脂肪铵盐改性蒙脱石，发现用不同碳链季铵盐改性的膨润土，其层间距大于未改性膨润土，由此改善了膨润土吸附水中有机物的性能。Lo Irene[72]用三癸酰基甲基铵（tricaprylmethylammonium，TCMA）改性膨润土，并用于吸附处理苯、甲苯、乙苯。结果表明，TCMA-膨润土对非极性有机物有强的吸附能力。Wolfe 等[73]还分别用二十烷基铵盐、丙基铵盐改性膨润土，

比较了两种有机膨润土和钠基膨润土吸附水中乙醛、丙酮、丁醇、氯仿、二甲基邻苯二甲酸、乙醚、硝基苯、辛醇、苯酚、甲苯的性能，绘制了有机物的等温吸附曲线。结果表明，天然蒙脱石只要通过适当的改性，其吸附性能可与活性炭相媲美。向阳等[74]分别用溴化十六烷基三甲铵（CTMAB）和溴化十六烷基吡啶（CPB）改性蒙脱石制得CTMAB-蒙脱石、CPB-蒙脱石，发现CTMAB-蒙脱石、CPB-蒙脱石对水中苯、甲苯和乙苯的吸附容量比原土提高一两个数量级；吸附作用表现为有机铵的非极性脂肪链端萃取水中的有机污染物，有机污染物进入被阳离子有机碳撑开的蒙脱石层间。

近十多年来，朱利中等[11,12,16,17,59~65]对单阳离子有机膨润土吸附处理水中有机物的性能、机制及影响因素等做了较为深入系统的研究，分别用溴化十二烷基三甲铵（DTMAB）、氯化十四烷基二甲基苄基铵（TPAC）、溴化十六烷基三甲铵（CTMAB）、溴化十六烷基吡啶（CPB）和溴化十八烷基三甲基铵（OTMAB）改性膨润土，制得一系列单阳离子有机膨润土。借助X衍射分析、比表面及微孔容积分析、有机碳分析、红外分析、电镜分析等手段，研究了其吸附处理水中苯、甲苯、乙苯、苯胺、硝基苯、苯酚、对硝基苯酚、α-萘胺、β-萘胺、α-萘酚、萘、蒽、菲、芘等有机物的性能、机制及影响因素。研究表明，单阳离子有机膨润土吸附处理水中有机物的能力远高于原土，其去除率及饱和吸附容量与改性时所用季铵盐阳离子表面活性剂的种类、碳链长度及浓度有关，还与有机物本身的性质（如极性、辛醇-水分配系数等）及膨润土的性质（如阳离子交换容量）等有关。一般来说，单阳离子有机膨润土的层间距和对有机物的去除率随改性时所用表面活性剂碳链的增长而增大。当加入的阳离子表面活性剂量超过原土的阳离子交换容量（CEC）时，其去除率不再随表面活性剂加入量的增加而增大。

有机膨润土对水中有机物的吸附（sorption）机制与改性时所用阳离子表面活性剂的种类、性质及有机物本身的性质有关。用短碳链阳离子表面活性剂改性的有机膨润土对非极性有机物呈非线性吸附、强的溶质吸收、竞争吸附、吸附热较大，即为表面吸附作用（adsorption），适合低浓度有机废水的深度处理，而用较长碳链阳离子表面活性剂改性的有机膨润土对非极性有机物呈线性吸附、弱的溶质吸收、非竞争吸附、吸附热较小，即吸附作用（sorption）是有机物在有机膨润土长碳链疏水介质中分配作用（partition）的结果[29]。Smith等[75]用10种不同碳链的季铵盐阳离子改性膨润土，研究这些有机膨润土吸附水中四氯化碳的性能。结果表明，短碳链的四甲基、苄基三甲基、三乙基铵改性制得的有机膨润土，对水中四氯化碳的吸附为强的溶质吸收，等温吸附曲线呈非线性，而用十二烷基二甲基、十二烷基三甲基、十四烷基三甲基、十六烷基三甲基、十六烷基二甲基苄基铵改性的有机膨润土，对水中四氯化碳的吸附表现出弱的溶质吸收、非

竞争吸附、等温吸附曲线呈线性。这两类有机膨润土具有不同的吸附机制，短碳链季铵盐在膨润土表面创造了相对刚性、非极性的表面，表现出以表面吸附为主；而长碳链在膨润土表面通过柔软的烷基链的聚集，形成了有机分配介质。

单阳离子有机膨润土对水中有机物吸附机制还与有机物本身的性质有关。朱利中等研究表明[12,16,17,64]，CTMAB-膨润土对水中萘、蒽、菲、芘、苯、甲苯、乙苯的等温吸附曲线呈线性，这是有机污染物在水/膨润土有机相（烷基链聚集相）间分配（partition）作用的结果，而对苯酚、对硝基苯酚的吸附主要是由表面吸附（adsorption）作用所致，其等温吸附曲线呈非线性；对苯胺、硝基苯这类极性有机物的分配作用和吸附作用可同时发生，等温吸附曲线基本呈线性。

有机膨润土对多环芳烃的分配作用大小常用分配系数（K_d）来表示：

$$K_d = Q/c_e \tag{1-1}$$

式中：c_e为有机物在水中的平衡浓度（$\mu g \cdot mL^{-1}$）；Q 为有机物在有机膨润土上的吸附量（$\mu g \cdot g^{-1}$）。

若分配系数（K_d）用有机碳含量①（f_{oc}）来标化，即

$$K_{oc} = K_d / f_{oc} \tag{1-2}$$

式中：K_{oc}为用有机碳标化的分配系数。

分配系数（K_d）与有机膨润土中的有机碳含量成正比；一般情况下，有机碳标化的分配系数（K_{oc}）通常与吸附介质无关，基本为一常数。比较萘、菲、蒽、芘在膨润土上的 K_{oc}与在土壤上的 K_{oc}可知，有机膨润土中由表面活性剂形成的有机相对多环芳烃的吸附能力比土壤有机质强 15.0～23.9 倍，这使有机膨润土有望应用于土壤及地下水有机污染的修复。

多环芳烃在膨润土上的吸附行为参数 K_{oc}与化合物本身的性质（如 K_{ow}、S）有关，$\lg K_{oc} \sim \lg K_{ow}$、$\lg K_{oc} \sim \lg S$ 之间的关系为

$$\lg K_{oc} = 0.8717 \lg K_{ow} + 1.4869 \quad (n = 4, r = 0.996) \tag{1-3}$$

$$\lg K_{oc} = -2.2145 \lg S + 5.5045 \quad (n = 4, r = 0.860) \tag{1-4}$$

因此，可以根据 K_{ow}、S 估计多环芳烃在水/有机膨润土上的吸附行为，并结合有机膨润土本身的性质（有机碳含量），就可估算有机膨润土对多环芳烃的去除率和吸附量，进而指导有机膨润土在废水处理和污染环境修复中的应用。

杨柳燕等[76]系统研究了有机蒙脱石（CTMAB-蒙脱石）和微生物（酵母）联合处理有机污染物的机制及其在废水处理中的应用。首次以有机黏土作为载体用于三相生物流化床，能有效地处理含油废水和对苯二甲酸废水，在连续进水间歇曝气时，对苯二甲酸的最高去除率为 98%。

---

① 本书有机碳含量均指有机碳的质量分数（%）。

2. 双阳离子有机膨润土

双阳离子有机膨润土是用两种碳链长短不一的季铵盐表面活性剂或一种含有两个阳离子头的表面活性剂改性膨润土制得而成，这类有机膨润土具有独特的吸附性能及机制。

1991年，Smith等[8]用溴化十二烷基甲二铵（DTMDA）和溴化十二烷基三甲铵（DTMA）改性膨润土，制得DTMDA-膨润土和DTMA-膨润土，他们发现DTMDA-膨润土中，DTMDA的两条烷基链都进入了膨润土层间。研究表明，双阳离子有机膨润土（DTMDA-膨润土）与单阳离子有机膨润土（DTMA-膨润土）对水中四氯化碳等非极性有机物的吸附机制不同，DTMDA-膨润土对四氯化碳为竞争吸附、强的溶质吸收，等温吸附曲线呈非线性，而DTMA-膨润土对四氯化碳为非竞争吸附、弱溶质吸收，等温吸附曲线呈线性。1995年，Smith等[9]还用短碳链（如四甲基铵、甲乙基铵）和长碳链（如十二烷基季铵盐、十四烷基季铵盐等）两种阳离子表面活性剂改性有机膨润土，发现双阳离子有机膨润土对低浓度有机物主要起表面吸附作用，对高浓度有机物可作为强的分配介质。

朱利中等[13,66~68]制备了一系列短碳链阳离子表面活性剂（如TMAB）与长碳链表面活性剂阳离子（如DTMAB、TPAC、CTMAB、OTMAB）按一定配比混合改性的双阳离子有机膨润土，比较研究了双阳离子有机膨润土与单阳离子有机膨润土及原土吸附处理水中对硝基苯酚、苯酚、苯胺的性能。结果表明：①双阳离子有机膨润土对水中对硝基苯酚、苯酚、苯胺的吸附量大于原土和相应的短碳链单阳离子有机膨润土；低浓度时，双阳离子有机膨润土对水中有机物的吸附量大于相应的长碳链单阳离子有机膨润土，而在高浓度时恰好相反。②双阳离子有机膨润土对水中有机物的吸附量随长碳链阳离子表面活性剂加入量的增加而增大。当加入的短、长碳链阳离子表面活性剂配比相同时，双阳离子有机膨润土对水中有机物的吸附量随长碳链季铵盐碳链的增长而增大。③同一双阳离子有机膨润土对水中不同有机物的去除率还与有机物本身的性质有关。例如，40TMAB/40DTMAB双阳离子有机膨润土对水中有机物的去除率顺序为：对硝基苯酚＞苯胺＞苯酚。此外，有机物在水中的溶解度（S）与辛醇-水分配系数（K_{ow}）也是影响双阳离子有机膨润土吸附有机物性能的重要因素。S越大，K_{ow}越小，双阳离子有机膨润土对其的表面吸附作用愈强，分配作用愈弱，作用机制愈复杂。因此，必须从两种吸附机制的角度判断有机物本身性质对双阳离子有机膨润土吸附性能的影响。双阳离子有机膨润土对低浓度有机溶质具有较强的表面吸附作用，对高浓度有机物可作为强的分配介质，它可用于简单或复杂有机废水的吸附处理。双阳离子有机膨润土和长、短碳链有机膨润土对有机物具有不同的吸附性能，具体见表1-3。

表 1-3　双阳离子有机膨润土与长、短碳链有机膨润土的吸附性能比较

双阳离子有机膨润土	短碳链有机膨润土	长碳链有机膨润土
表面吸附和分配作用	表面吸附	分配作用
等温吸附曲线呈非线性	等温吸附曲线呈非线性	等温吸附曲线呈线性
中等的溶质吸收	强的溶质吸收	弱的溶质吸收
非竞争吸附	竞争吸附	非竞争吸附
中等的吸附热	较高的吸附热	较低的吸附热
高、低浓度复杂有机废水处理	低浓度有机物的处理	高浓度有机物的处理

3. 阴-阳离子有机膨润土

人们常用阳离子表面活性剂改性带负电性的膨润土/黏土，制得有机膨润土或有机黏土[6~16]；常用阴离子表面活性剂改性带正电性的金属氧化物，制得有机金属氧化物[77~80]。有机膨润土（有机黏土）和有机金属氧化物对水中非离子有机化合物都是强吸附剂，在污染环境修复中有着广泛的应用前景。研究表明，表面活性剂覆盖在膨润土（金属氧化物）上有两种方式：一为离子交换；二为憎水链结合。膨润土颗粒平面带负电，端面带正电[81~84]，通常端面部分占膨润土总表面的 10%左右[81]，这使阴、阳离子共同改性膨润土制备阴-阳离子有机膨润土成为可能。改性时在阳离子表面活性剂溶液中加入适量的阴离子表面活性剂，可以随阳离子表面活性剂进入膨润土，则可减少或消除上述情况下正电荷极性头之间的互斥作用，进一步增加膨润土中有机碳含量，提高其去除水中有机物的能力，同时改变有机膨润土表面的荷电性质，使其具备一定的选择性吸附能力。另外，戚文彬等[85]研究表明，阴、阳离子表面活性剂在一定条件下能形成混合胶束，对有机物产生协同增溶作用。

朱利中等[10,27,28,69]首先用阴-阳离子混合表面活性剂改性膨润土，制得了一系列阴-阳离子有机膨润土，并研究其吸附水中苯酚、苯胺、对硝基苯酚、苯的性能、机制及影响因素。结果表明，阴-阳离子有机膨润土吸附处理水中有机物的效率高，并表现出一定的协同吸附作用。协同作用大小与改性表面活性剂的种类、配比、浓度及有机物本身的性质有关。改性时阴离子表面活性剂的加入，增大了有机物在有机膨润土有机相中的“溶解度”，分配作用增强，从而对水中有机物的去除能力增强。

1.3.3　有机膨润土吸附处理有机废气的机制和应用

环境中挥发性有机物（volatile organic compound，VOC）主要来源于工业废气排放、废水挥发，建筑装潢材料溶剂挥发，机动车废气排放，煤、石油、烟草的不完全燃烧等。目前，含 VOC 废气治理技术主要有吸附净化技术、催化燃烧净化技术和生物净化技术，其中最常用的是活性炭吸附净化法。由于经济、技

术条件所限，在我国仍有大量有机废气（尤其是“三苯”废气）未经处理直接排入大气，造成环境空气污染，影响人体健康。因此，研究开发高效廉价的有机废气吸附处理剂具有重要环保意义。作为一种新型有机吸附剂，有机膨润土在废气处理中具有巨大的开发应用潜力。朱利中等[86~89]首先研究了有机膨润土用于吸附有机蒸气，探讨了其吸附性能及机制。

近年来，一方面，随着居民生活水平的提高，住宅装修越来越普遍，但装饰材料中含有大量的苯系物（BTEX）、醛酮化合物，同时，传统的烹调方式以及居民在室内吸烟造成多环芳烃（PAH）等有机污染物增加；另一方面，汽车保有量的逐年上升和无铅汽油的推广，一定程度上加重了室内空气中有机物的污染。人们80％的时间在室内度过，生活或工作空间存在的有机污染物将直接影响人体健康，室内空气污染轻则使人不适，引发病态建筑综合征等，严重时可导致人死亡。因此，寻找经济、高效、安全的吸附材料，用于室内空气中BTEX、PAHs、醛酮类化合物等污染物的吸附处理引起了人们的极大关注。由于有机-无机复合膨润土具有原料来源广泛、绿色无毒、吸附和催化性能高效、容易再生利用、无二次污染等特点，在有机废气特别是室内空气有机污染治理与控制中具有广阔的市场前景。在日本等国家已有膨润土用于空气净化方面的专利，如以蒙脱石为基质的室内空气净化剂。

Barrer等[90]在20世纪50年代初研究了各种有机膨润土及其他黏土的气相吸附规律，并取得了迄今最系统的研究成果。有人曾将有机膨润土用作色谱分离固定相、分子筛以及气态有机物的采样吸附剂；但在吸附处理有机废气中应用研究极少。

早期认为有机膨润土吸附气体分子有两种机制——嵌入和毛细凝聚。1955年，Barrer等[91]研究了四甲基铵、四乙基铵改性的有机膨润土对O_2、N_2、Ar、CH_4、H_2O、CH_3OH、$(CH_3)_3COH$、n-C_5H_{12}、iso-C_5H_{12}、neo-C_5H_{12}以及iso-C_8H_{18}等气体的吸附作用，发现有机膨润土对非极性气体的吸附能力远大于天然膨润土，也超过海泡石、坡缕石和沸石。O_2、N_2、Ar、CH_4在四甲基铵-膨润土和四乙基铵-膨润土上的等温吸附曲线与原土的等温吸附曲线一样出现了吸附-解吸滞后回环，说明这些气体的吸附至少部分是由于毛细凝聚引起的，而非完全嵌入，四乙基铵-膨润土吸附某些分子（如Ar、CH_4）时，等温吸附曲线不能重合，说明吸附这些分子后引起了晶格膨胀或高压时引起了阳离子位置的变化。吸附分子截面积越小，吸附量越大。与永久气体相比，烷烃类气体可自由嵌入到四甲基铵-膨润土中，等温吸附曲线为Ⅱ型，高压区仍然会出现毛细凝聚效应特有的滞后环。四乙基铵-膨润土的吸附与之类似，不过吸附量明显要小，苯的吸附量明显高于其他的烷烃类吸附质。苯的高吸附容量说明有机膨润土对芳烃的亲和性比其他烷烃高。原因是苯分子具有规则的平面结构，与其他分子结构规则性差

的有机物相比更容易填充到晶层孔隙中。在相同相对压力下，三种戊烷的吸附量顺序为：n-C_5H_{12}>iso-C_5H_{12}>neo-C_5H_{12}。与活性炭、坡缕石和原土类似，支链越多、结构越不规则，吸附量越小。

有机膨润土对极性分子的等温吸附曲线与原土差别最明显。膨润土对水、甲醇、乙醇和氨的吸附有明显的临界压力，而有机膨润土等温吸附曲线不是Ⅱ型，滞后范围很小（$0.3<p/p_0<0.4$）。水等温吸附曲线表明，四乙基铵-膨润土的疏水性比四甲基铵-膨润土更明显，对极性分子的吸附顺序为：$(CH_3)_3COH$>CH_3OH>H_2O。与天然膨润土顺序相反。氨在两种有机膨润土上的吸附均为可逆吸附，等温吸附曲线与等温脱附曲线重合，基本为毛细凝聚而非晶层内嵌入，表现为Ⅰ型等温吸附曲线。就吸附速度而言，四甲基铵-膨润土、四乙基铵-膨润土吸附速度很快，基本趋势为开始时为快速吸附，后来为慢速吸附。吸附能力则是正烷烃或支链简单的烷烃更容易紧贴表面而吸附[92]。用四甲基铵、四乙基铵等短碳链有机阳离子交换到膨润土中，可使其晶层打开，并引起其对有机分子吸附和嵌入特性发生显著变化；和原土相比，烷烃、芳烃可在有机膨润土的层间自由吸附，并且吸附量有很大增加，改性之后膨润土比原土更具亲油性。极性有机物也可自由嵌入到层间，而CH_3OH、C_2H_5OH、H_2O、NH_3及吡啶等极性分子在原土中存在临界压力，即相对压力达到某个值时才能吸附，而在这两种有机膨润土的吸附中则不会出现临界压力，等温吸附线为Ⅱ型或Ⅲ型[91]。短碳链表面活性剂改性的有机膨润土对O_2、N_2、Ar等无机小分子气体在低温（78 K）下可在四甲基铵-膨润土层间产生吸附，但是在四乙基铵-膨润土上的吸附有选择性，O_2>N_2>Ar，与分子截面积顺序相反。

Barrer等[93]的研究还表明，对端基甲基数目不同的短碳链有机阳离子（四甲基铵、三甲基胺、二甲基胺和甲基胺）改性的膨润土，非常容易吸附临界尺寸小于原始层间距的吸附质分子，主要吸附作用为嵌入作用，产生晶格膨胀，使得层间距变大。不同黏土的吸附结果表明，吸附能力与比表面积之间有半定量的关系，这表明短碳链表面活性剂对吸附的促进作用是提高其比表面积，而产生的分配作用不明显。短碳链有机膨润土吸附各种有机物有明显的选择性[93]。例如，几种有机膨润土对部分有机物的吸附能力顺序如下。

四甲基铵-膨润土：吡啶>噻吩>苯>甲苯>甲醇>正庚烷>正己烷>四氯化碳，环己烷，异辛烷和环戊烷[93]；正辛烷>正庚烷>正己烷>正戊烷；乙苯>甲苯>环己烷；$CHCl_2$—$CHCl_2$> CCl_2=CCl_2> $CHCl$=CCl_2> CH_3Cl[94]。

甲基铵-膨润土：甲醇>正庚烷，甲苯，噻吩，苯，环己烷和异辛烷[93]。

四乙基铵-膨润土[94]：十二烷>十一烷>癸烷>壬烷>辛烷>庚烷>己烷>戊烷；均三甲苯>异丙苯>苯乙烯>乙苯>甲苯>苯>环己烷；CCl_2=CCl_2>$CHCl_2$—$CHCl_2$> $CHCl$=CCl_2> CH_3Cl。

八烷基-(2，2，4-三甲基)叔铵（TOA）-膨润土[94]：壬烷>辛烷>庚烷>己烷>戊烷；乙苯>甲苯>苯>环己烷；$CCl_2=CCl_2$ > $CHCl_2—CHCl_2$ > $CHCl=CCl_2$ > CH_3Cl。

十四烷基三甲基铵（MTMA）-膨润土[94]：十二烷>十一烷>癸烷>壬烷>辛烷>庚烷>己烷>戊烷；均三甲苯>异丙苯>苯乙烯>乙苯>甲苯>苯>环己烷。

不同表面活性剂改性膨润土的吸附能力顺序与吸附质有关[94]。例如，对苯而言，TMA >TEA >TOA >MTMA；但对正烷烃（戊烷～辛烷），则顺序为TMA>TOA>TEA>MTMA。

短碳链膨润土对有机物的吸附能力与其表面积一般有较好的相关性，而且吸附量与吸附质的沸点成正相关。例如，TEA 吸附戊烷至十一烷，相关系数高达 0.997[94]。

湿度对有机膨润土吸附有机物有较大的影响。Lee 等[95]以 TMA-膨润土为例，研究了水对短碳链有机膨润土吸附芳烃类有机物的影响，发现水存在条件下，芳烃的吸附受到强烈影响，而且对选择性也有较大影响，干燥 TMA-膨润土对苯、甲苯、二甲苯几乎没有选择性，但水存在时则有高度选择性，吸附能力与分子大小、形状有关，对苯有较高吸附量，而大分子的芳烃则吸附量较小。结果认为，湿度对选择性的影响是因为水分子引起了膨润土层间空穴的收缩。Harper等[94]研究了 TMA、TEA、TOA 和 MTMA 等改性膨润土吸附有机物时，湿度对解吸过程的影响。用干燥氮气解吸时解吸效率较高，除非是乙苯等相对分子质量较大的吸附质，湿度高时解吸效率急剧下降，相对湿度为 85%时解吸率仅为活性炭的 1.5%。由此可见，如果有机膨润土用作为气体吸附剂，必须关注相对湿度的影响或吸附剂的耐水性，最有效的办法是提高有机膨润土的疏水性。

由于短碳链有机膨润土存在不足，长碳链有机膨润土的研究成为了重点。单阳离子、阴-阳离子有机膨润土对苯蒸气吸附作用的研究[85～89]表明，经溴化十六烷基三甲基铵（CTMAB）改性之后，膨润土的表面性质发生了较大变化，孔密度减小，孔径增大，分散性增强，有机碳含量和层间距均随表面活性剂的加入量增加而增加。空气中自然干燥的有机膨润土对苯蒸气的吸附能力大于原土；吸附系数大小与温度成负相关。在 273～317 K 范围内，原土和有机膨润土的等温吸附曲线符合 Freundlich 等温式。原土对苯蒸气的吸附作用由表面吸附作用所致，有机膨润土对苯蒸气的吸附主要是分配作用，且吸附系数与有机碳含量呈正相关。热力学分析表明，苯蒸气在原土和有机膨润土上的吸附均为放热反应，在原土上的吸附热为 $-30.6\ kJ \cdot mol^{-1}$，在有机膨润土上的吸附热为 $-29.7\sim-20.8\ kJ \cdot mol^{-1}$。CTMAB、CTMAB/SDBS、CPC、CPC/SDS 改性的膨润土对气态苯平衡吸附量是原土的 10～46 倍。长碳链有机膨润土的吸附性能及机制

与短碳链有机膨润土有巨大差别。

热稳定性差是短碳链有机膨润土难以回避的问题之一。Barrer 等[93]研究显示，四甲基铵-膨润土、三甲基胺-膨润土、二甲基胺-膨润土和甲基胺-膨润土的热破坏温度在 150～280 ℃之间。Harper 和 Purnell[94]通过热重分析（TG）研究不同碳链长度的阳离子表面活性剂膨润土的结果显示，热稳定性顺序为四甲基铵（TMA）-膨润土（290～300 ℃）＞四乙基铵（TEA）-膨润土（180～190 ℃）＞十四烷基三甲基铵（MTMA）-膨润土（170～180 ℃）＞八烷基-(2，2，4-三甲基)叔铵（TOA）-膨润土，与 Barrer 等的结果基本吻合。Xie 等[96]运用 TGA、TG-FTIR-MS 等手段，较为全面地研究了膨润土和烷基季铵盐膨润土的非氧化性热分解行为。结果显示，有机膨润土中表面活性剂的初始分解是 Hoffmann 消除反应，并且结构（三甲基或二甲基）、链长、表面活性剂的混合使用、交换量以及清洗处理都不会改变初始分解温度。铝硅酸盐层的催化作用，使得季铵盐表面活性剂在层间的分解温度比纯品低 15～20 ℃。

1.3.4　有机黏土在污染环境修复中的应用

许多研究表明，阳离子表面活性剂改性后，有机质含量低的土壤和黏土截留有机污染物的能力大大提高。Boyd 等[14]研究表明，用长碳链阳离子表面活性剂改性的黏土对非极性或弱极性有机物为分配作用，类似于土壤 SOM 的作用；但由表面活性剂形成的有机质比土壤本身有机质强 10～30 倍（单位质量有机质）[15,16]。Xu 等[1]认为，可在现场将表面活性剂溶液注入到土壤中，增强截留有机污染物，防止下游地下水和土壤受到进一步污染[1,2,97]。

1. 固定-微生物降解相结合的方法

最近研究表明，截留于吸附态表面活性剂中的有机污染物可直接被微生物降解，因此用表面活性剂增强截留有机污染物，同时投加微生物菌种降解有机污染物，是非常有潜力的土壤和地下水污染修复技术之一。

利用土壤和蓄水层物质中含有的黏土，在现场注入阳离子表面活性剂，使其形成有机黏土矿物，用来截住和固定有机污染物，防止地下水进一步污染，并配合生物降解等手段，永久地消除地下水污染（图 1-5）[1,2,97,98]。

由图 1-5 看出，向蓄水层注入季铵盐阳离子表面活性剂，使其在现场形成有机污染物的吸附区，可以显著增加蓄水层对地下水中有机污染物的吸附能力；适当分布这样的吸附区，可以截住流动的有机污染物，并将有机污染物固定在一定的吸附区域内。利用现场的微生物，降解富集在吸附区的有机污染物，从而彻底消除地下水的有机污染物。Burris 等[99]利用箱式模型，模拟有机污染物在蓄水层及地下水中的流动，然后将 HDTMA 溶液注入模型箱中，证实了上述方法消除地下水污染的可行性。

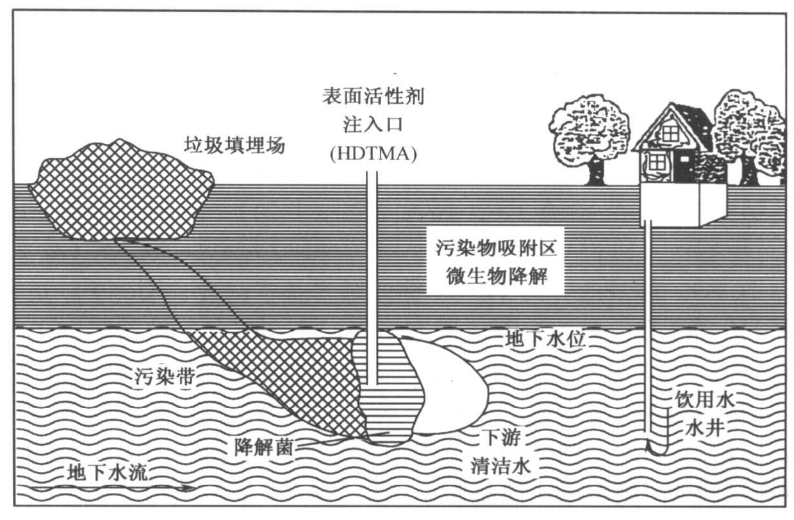


图 1-5　蓄水层现场改性以吸附有机污染物并结合微生物降解来修复污染的地下水[1,2,97,98]

2. 固定-洗脱相结合的方法

将阳离子表面活性剂注入到地下水层中，形成可渗透的截留区域固定有机污染物，再结合有机污染物的去除过程，已被证明是可行的地下水污染修复方式。由于吸附在阳离子表面活性剂改性的黏土层中的有机污染物脱附速度较快，所以生物降解速度较高，因此选择微生物降解去除有机污染物是可行的。但是有一些阳离子表面活性剂对有机物的降解菌有毒害作用，并且吸附态的有机污染物生物可利用性还需深入研究。利用非离子表面活性剂或阴离子表面活性剂洗脱被阳离子表面活性剂截留的有机污染物，并将表面活性剂增溶的有机污染物从地下抽到地面进行处理，是一种可供选择的替代方案。

固定-洗脱修复方法是将阳离子表面活性剂注入到地下水层中，形成可渗透的截留区域固定有机污染物，再利用非离子表面活性剂或阴离子表面活性剂增溶的作用，洗脱吸附在阳离子表面活性剂上有机污染物，并将表面活性剂增溶的有机污染物从地下抽到地面进行处理[100]。图 1-6 为增强固定-增强洗脱修复方式示意图。Hayworth 和 Burris[101,102]研究了用非离子表面活性剂 CO730 洗脱吸附在 HDTMA 有机黏土上的 1，2，3-三氯苯（TCB）。结果表明，当用浓度为 50 $g \cdot L^{-1}$、用量为 12 倍柱体积的 CO730 洗脱，能去除吸附态的 TCB（>99%），主要是由于 HDTMA 有机黏土上少量脱附的 HDTMA 与 CO730 形成混合表面活性剂，使 CO730 的临界胶束浓度（CMC）降低了 17 倍，提高了 CO730 的洗脱能力[103]。

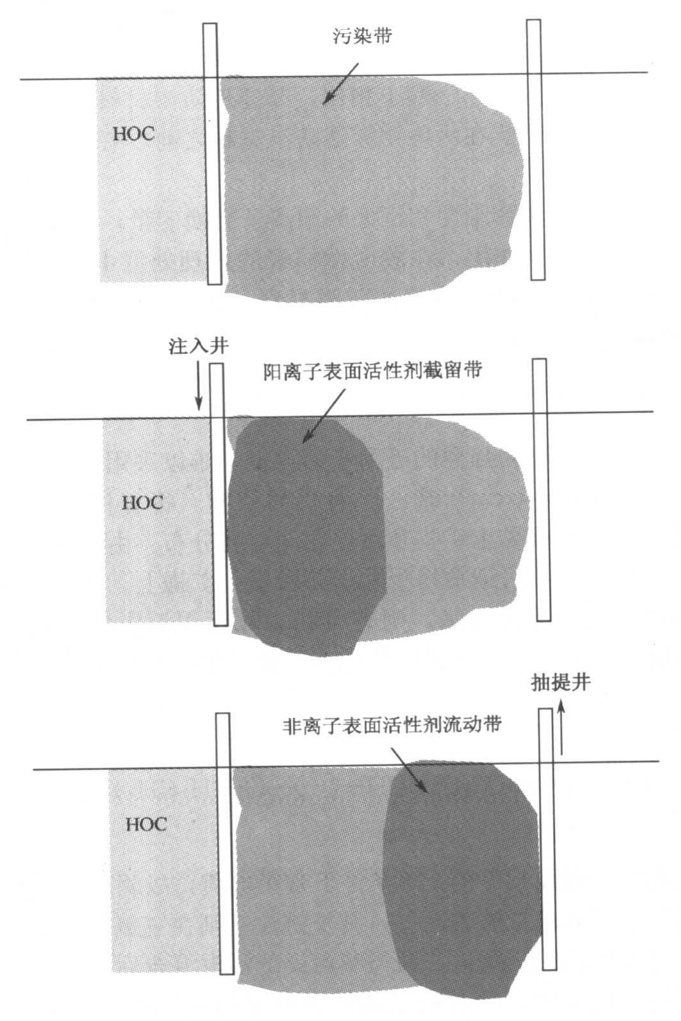


图 1-6　增强固定-增强洗脱修复方式示意图[103]

3. 土地填埋防渗材料添加剂

有机污染物在土壤中的迁移能力依赖于土壤对污染物的吸附程度，在土地填埋防渗材料中加入少量有机黏土矿物，将增加防渗材料对有机污染物的吸附能力，明显延缓污染物穿透土地填埋防渗材料的速度。若将有机黏土矿物和传统的钠型蒙脱石混合使用，其中的有机黏土矿物可吸附溶解的有机污染物，高度分散的钠型蒙脱石可以有效地阻止水的流动，是一种更为有效的防渗材料。这对提高有毒有害废物处理场防渗材料的性能具有重要的意义。

在防渗材料中加入 0.1% 的 TMPA-膨润土后，1,2,4-三氯苯的迁移能力降

低数十倍[104]，Smith 和 Jaffe[105]研究了含有有机膨润土的土地填埋防渗材料中苯的迁移情况。在相同的环境条件下，加入有机膨润土可显著地延缓苯穿透防渗材料的速度，与未改性的天然膨润土相比，苯穿透防渗材料的时间从 4 年推迟至大约 275 年。这样就有可能在污染物穿透防渗材料之前，有更多的时间允许其他的降解过程发生。

膨润土具有强的吸湿膨胀性和巨大的阳离子交换容量，对放射性核素起到机械屏障和化学屏障的双重作用，在放射性核素的处理处置中有巨大的应用潜力，常作为高放射性废物填埋处置的缓冲防渗材料，可以阻止地下水渗漏、核素迁移、支撑废物容器和均匀岩体压力等[106]。

4. 污泥中有机污染物的分离去除

由于大多数有机污染物强烈的吸附于污泥上，难以采用生物降解或传统的泵抽处理-回灌法（pump&treat）来去除有机污染物。将有机黏土矿物与污泥混合，使有机污染物在有机黏土矿物和污泥之间重新分布。由于有机黏土矿物极高的吸附能力，大部分有机污染物将吸附于有机黏土矿物上。如能采用某种方法将有机黏土矿物从污泥中分离出来，则有可能去除污泥汇中的有机污染物。Park 和 Jaffe[107]从这点出发，将具有强磁性的三氧化二铁颗粒用下列一价阴离子表面活性剂处理：

$$(H_3C)_2CHCH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH{-}C_6H_4{-}O(CH_2CH_2)_6CH_2COO^-$$

由于三氧化二铁表面常见的 pH 条件下带正电荷，故阴离子表面活性剂带负电荷的一端吸附于三氧化二铁表面上，其长链烷基则在三氧化二铁表面周围形成中性有机相。将改性后的三氧化二铁与菲污染的污泥混合后，菲从污泥转移到三氧化二铁周围的有机相中，然后用磁铁将吸有菲的三氧化二铁从污泥中分离开来，另作处置。研究表明，污泥中菲的去除率可达 98%～99%。

20 世纪 70 年代末，日本首次利用黏土矿物治理赤潮成功后，黏土矿物在赤潮防治中的应用得到广泛关注[106]。一方面，黏土矿物是去除赤潮生物的合适“絮凝剂”，同时，具有抑菌、杀菌功能，可用于去除赤潮生物、抑制赤潮发生；另一方面，黏土矿物能吸附水体中 N、P 等营养组分，降低水体的富营养化程度，可用于预防或延缓赤潮的发生。

1.4　有机膨润土回收利用的方法

有机膨润土是一类很有应用潜力的环境吸附材料。但由于缺少废弃有机膨润

土再生和处置的有效方法，限制了其在实际废水、废气吸附处理中的应用。因此，研究有机膨润土的回收利用方法对推广有机膨润土在环境污染控制中的应用具有重要意义。已报道的有机膨润土的再生方法有热再生、超临界二氧化碳再生、化学及生物再生等。

Keyes等[108]研究了甲苯从蒙脱石颗粒上非等温（nonisothermal）脱附行为，用实验和数学模型两种方法描述了脱附过程，并研究了加热速率、黏土类型、颗粒大小、吹扫气体流速等对脱附速度的影响。在实验条件下，速率控制机制（rate-controlling mechanism）与颗粒内扩散（intraparticle diffusion）有关。不同大小黏土球粒的等温脱附实验表明，局部脱附动力学并非速度控制。由于甲苯从膨润土层间向外的传质阻力大，在低浓度条件下甲苯的脱附速度小于十二烷烃。Lin和Cheng[109]对吸附有苯酚和*m*-氯酚的几种有机膨润土进行了初步热再生实验，结果表明，200 ℃氮气气氛下再生2 h可以达到较好的效果，吸附去除率恢复到原吸附剂的75%左右，一般温度高于200 ℃，则导致表面活性剂分解，吸附能力急剧下降。由于空气气氛下表面活性剂更易分解，故再生效果不如氮气。有机膨润土的热破坏温度与改性所用的表面活性剂熔点相当或更低。常见的几种季铵盐阳离子表面活性剂熔点如表1-4所示。有机膨润土用于有机废水处理时吸附的污染物沸点常接近甚至超过此温度，过高的再生温度会造成吸附剂结构破坏，因而成为热再生的主要制约因素。Pinnavaia等用高温灼烧的方法处理吸附有氯酚的有机黏土，可以完全去除氯酚，但同时也去除了表面活性剂改性剂。

表1-4　几种季铵盐阳离子表面活性剂的熔点[110]

名称	正辛基三甲基溴化铵	正十二烷基三甲基溴化铵	正十四烷基甲基溴化铵	正十六烷基甲基溴化铵	正十八烷基三甲基溴化铵
熔点/℃	198～200	228～230	244～255	237～243	230～340

杨柳燕[76,111]研究了用NaOH溶液洗涤或酵母再生吸附有苯酚的CTMAB-蒙脱石。结果显示，当体系pH保持在11以上，有机膨润土中的苯酚残留量约为3 mg·g^{-1}，另外，经过4次吸附-再生循环之后，吸附量明显下降；再经过生物再生之后，吸附容量可恢复；生物再生的效果优于碱再生。Park等[112]研究了利用超临界萃取法再生吸附了苯酚和对硝基苯酚的CTMAB-膨润土，经过3 h萃取，苯酚的萃取率可达90%以上。Ceolho[113]研究了利用超临界CO_2萃取法再生吸附了乙酸乙酯的CTMAB-膨润土和TMA-膨润土。但由于超临界再生技术应用条件和成本的限制，不易应用推广。由于有机膨润土在废气处理中的研究不多，还未见有关再生或综合利用的报道。上述已报道的方法为有机膨润土在环境污染控制中的应用奠定了一定基础。为避免吸附处理工艺过程中有机物的二次污

染，同时降低处理成本、节约资源，有必要进一步研究吸附处理后有机膨润土的最终处置途径。

综上所述，有机膨润土是一种良好的环境吸附材料，在环境污染控制和修复中有很好的应用前景。长期以来，国内外学者在有机膨润土的吸附性能、作用机制、影响因素及回收利用等方面做了大量富有成效的工作。但由于常规的有机膨润土合成工艺复杂且耗时耗能，废水处理中有机膨润土固-液分离困难、不易回收利用、处理成本较高等原因，有机膨润土在废水处理等污染控制中的应用基本停留在实验室研究阶段。另外，我国水资源短缺，水污染严重，已经影响经济社会的可持续发展及人类的健康，造成水污染严重的原因之一是缺少经济、高效的废水处理的实用技术，包括高效、廉价的环境吸附材料。因此，开发新型高效多功能有机膨润土吸附材料，研究废水、废气吸附处理中各类有机膨润土的结构-效能关系，开发工艺流程简单、操作方便的废水处理新工艺，解决污染控制应用中有机膨润土回收利用等关键科学技术问题，对有效开发利用我国丰富的膨润土资源及其在污染控制中的应用具有重要意义。

参 考 文 献

1 Xu S, Sheng G, Boyd S A. Use of organoclays in pollutants abatement. Adv in Agron, 1997, 59: 25～62

2 王晓蓉，吴顺年，李万山等. 有机黏土对污染环境修复的研究进展. 环境化学，1997，16(1)：1～13

3 陈宝梁. 水中有机膨润土的吸附特征、机制及规律研究. 浙江大学硕士论文，1999

4 苏玉红. 有机膨润土吸附苯酚、苯的性能、机制及应用研究. 浙江大学硕士论文，2001

5 Jr Jordan J W. Organophilic Bentonite Ⅰ. Swelling in organic liquids. J Phys Chem, 1949, 53: 294～306

6 Jr Jordan J W, Hook B W, Finlayson C M. Organophilic bentonite. Ⅱ. Organic liquid gels. J Phys Chem, 1950, 54: 1196～1208

7 Jr Jordan J W, Williams F J. Organophilic bentonites Ⅲ inherent properties. Kolloid-Zeitschrift, 1954, 137: 40～48

8 Smith J A, Jaffe P R. Comparison of tetrachloromethane sorption to an alkylaluminium clay and an alkyldiammonium clay. Environ Sci Technol, 1991, 25(12): 2054～2058

9 Smith J A, Galan A. Sorption of nonionic organic comtaminants to single and dual organic cation bentonites from water. Environ Sci Technol, 1995, 29(3): 685～692

10 Zhu L, Chen B. Sorption behavior of p-nitrophenol on the interface between anion-cation organobentonite and water. Environ Sci Technol, 2000, 34(14): 2997～3002

11 Zhu L, Li Y, Zhang J. Sorption of organobentonites to some organic pollutants in water. Environ Sci Technol, 1997, 31(5): 1407～1410

12 Zhu L, Ren X, Yu S. Use of cetyltrimethylammonium bromide bentonite to remove organic contaminants of varying polar character from water. Environ Sci Technol, 1998, 32(21): 3374～3378

13 Zhu L, Chen B, Shen X. Sorption of phenol, *p*-nitrophenol, and aniline to dual-cation organobentonites

from water. Environ Sci Technol, 2000, 34(3): 468～475

14 Boyd S A, Sun S, Lee J F et al. Pentachlorophenols sorption by organoclay. Clays Clay Miner, 1988, 36(2): 125～130

15 Boyd S A, Lee J F, Mortland M M. Attenuating organic contaminant mobility by soil modification. Nature, 1988, 333(26): 345～347

16 Chen B, Zhu L. Partition of polycyclic aromatic hydrocarbons on organobentonites from water. J Envrion Sci, 2001, 13(2): 129～136

17 朱利中，陈宝梁. 多环芳烃在水/有机膨润土间的分配行为. 中国环境科学，2000, 20(2): 119～123

18 王鸿禧. 膨润土. 北京：地质出版社，1988

19 Smith C R. Base exchange reactions of bentonite and salts of organic bases. J Am Chem Soc, 1934, 56: 1561～1563

20 Olin H L, Campbell C L, Gauler J V. Experience with bentonite in the purification of sewage. Water Works and Sewerage, 1937, 84: 271～273

21 Olin H L, Peterson H W. The use of bentonite as a coagulant in water treatment. J Am Works Assoc, 1937, 29: 513～522

22 Barrer R M, Macleod D M. Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetraalkylammonium montmorillonites. Trans Faraday Soc, 1955, 51: 1290～1300

23 Lambert S M, Porter P E, Schieferstein H. Movement and sorption of chemicals applied to soils. Weeds, 1965, 13: 185～190

24 Lambert S M. Functional relation between sorption in soil and chemical structure. J Agric Food Chem, 1967, 15: 572～576

25 Lambert S M, Omega. A useful index of soil sorption equilibria. J Agric Food Chem, 1968, 16: 340～343

26 Barrer R M. Shape-selective sorbents based on clay minerals: a review. Clays Clay Miner, 1989, 37: 385～395

27 朱利中，王晴，陈宝梁. 阴-阳离子有机膨润土吸附水中苯胺、苯酚的性能. 环境科学，2000, 21(4): 42～46

28 朱利中，陈宝梁，葛渊数等. 对硝基苯酚在阴-阳离子有机膨润土/水间的界面行为研究. 环境化学，2000, 19(5): 419～425

29 朱利中，陈宝梁. 有机膨润土在废水处理中的应用及其进展. 环境科学进展，1998, 6(3): 53～61

30 潘兆橹，万朴. 应用矿物学. 武汉：武汉工业大学出版社，1993

31 戴劲草，萧子敬，叶玲等. 多孔黏土材料研究与进展. 硅酸盐通报，1999, 4: 64～70

32 Pinnavaia T J, Landau S D, Tzou M S et al. Layer cross-linking in pillared clays. J Am Chem Soc, 1985, 107: 7222～7223

33 Plee D, Borg F, Gatineau L et al. High-resolution solid-state ^{27}Al and ^{29}Si nuclear magnetic resonance study of pillared clays. J Am Chem Soc, 1985, 107: 2362～2369

34 Greenland D J, Russell E W. Organo-clay derivatives and the origin of the negative charge on the clay particles. Trans Farad Soc, 1955, 51: 1300～1306

35 Liu A G, Gonzalez R D. Adsorption/desorption in a system consisting of humic acid, heavy metals, and clay minerals. J Colloid Interf Sci, 1999, 218(1): 225～232

36 Abollino O, Aceto M, Malandrino M et al. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of

pH and organic substances. Water Research, 2003, 37(7): 1619～1627

37 何宏平，郭九皋. 蒙脱石等黏土矿物对重金属离子吸附选择性的实验研究. 矿物学报，1999，19(2)：231～235

38 He H, Guo J, Xie X et al. Location and migration of cations in Cu^{2+}-adsorbed montmorillonite. Environ Int, 2001, 26(5～6): 347～352

39 Choi J, Kang C H, Whang J. Experimental assessment of non-treated bentonite as the buffer material of a radioactive waste repository. J Environ Sci Heal A, 2001, 36(5): 689～714

40 Laverov N P, Omel'yanenko B I, Yudintsev S V. Isolating properties of a bentonite buffer in conditions of an underground repository for high-level radioactive wastes. Geology of Ore Deposits, 2004, 46(1): 22～35

41 Atun G, Kilislioglu A. Adsorption behavior of cesium on montmorillonite-type clay in the presence of potassium ions. J Radioanal Nucl Chem, 2003, 258(3): 605～611

42 Kowal F A, Drot R, Simoni E et al. Use of spectroscopic techniques for uranium (Ⅵ) /montmorillonite interaction modeling. Environm Sci Technol, 2004, 38(5): 1399～1407

43 Chen G H, Yao K D, Zhao J T. Montmorillonite clay/poly (methyl methacrylate) hybrid resin and its barrier property to the plasticizer within poly (vinyl chloride) composite. J Appl Polym Sci, 1999, 73(3):425～430

44 Khan S A, Rehman R, Khan M A. Adsorption of Chromium (Ⅲ), Chromium (Ⅱ) and Silver (Ⅰ) on bentonite. Waste Management, 1995, 15: 271～282

45 Wolfe T A, Demirel T, Baumann E R. Interaction of aliphatic amines with montmorillonite to enhance adsorption of organic pollutants. Clays Clay Miner, 1985, 33(4): 301～311

46 Yariv S, Cross H. Organo-clay complexes and interactions. New york: Marcel Dekker Inc, 2001, 237: 193～199

47 Fan A X, Somasundaran P, Turro N J. Adsorption of alkyltrimethylammonium bromides on negatively charged alumina. Langmuir, 1997, 13(3): 506～510

48 吴平宵，廖宗文. 黏土矿物层间域的研究进展. 自然杂志，2000，22(1)：25～32

49 吴平宵. 污染物与蒙脱石层间域的界面反应及其环境意义. 环境污染治理技术与设备，2003，4(5)：37～41，65

50 温淑瑶. 膨润土改性机制及其表面性质研究. 中国科学院南京土壤研究所博士后出站研究工作报告，2000

51 Zhang Z Z, Sparks D L, Scrivner N C. Sorption and desorption of quaternary amine cations on days. Environ Sci Technol, 1993, 27: 1625～1631

52 曹明礼. 蒙脱石层间化合物的制备及应用前景. 材料导报，2001，15：30～32

53 姜桂兰，张培萍. 膨润土加工与应用. 北京：化学工业出版社，2005

54 Srinivasan K R, Fogler S H. Use of inorgano-organo clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters: Adsorption of benzo (a) pyrene and chlorophenols form aqueous solution. Clays Clay Miner, 1990, 38: 287～293

55 Srinivasan K R, Fogler S H. Use of inorgano-organo clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters: Structural aspects. Clays Clay Miner, 1990, 38: 277～286

56 Michot L J, Pinnavaia T J. Adsorption of chlorinated phenols from aqueous solution by surfactant modified pillared clays. Clays Clay Miner, 1991, 39(6): 634～641

57 漆宗能，尚文宇. 聚合物-层状硅酸盐纳米复合材料理论与实践. 北京：化学工业出版社，2002
58 吴平宵，廖宗文. 农药在蒙脱石层间域中的环境化学行为. 环境科学进展，1999，7(3)：70～77
59 Zhu L, Zhang J, Li Y et al. Organobentonites as adsorbents for some organic pollutants and its application in wastewater treatment. J Environ Sci, 1996, 8(3): 378～383
60 朱利中，张淳，周立峰等. 有机膨润土吸附苯酚的性能及其在水处理中的应用初探. 中国环境科学，1994，14(5)：347～349
61 朱利中，胡建中，沈小强等. 有机膨润土吸附对硝基苯酚的性能及其在水处理中的应用初探. 环境科学学报，1995，15(3)：316～321
62 李益民，朱利中，王珏等. 有机膨润土的吸附性能研究. 高等学校化学学报，1997，18(5)：723～725
63 朱利中，李益民，张建英等. 有机膨润土吸附水中萘胺、萘酚的性能及其应用. 环境科学学报，1997，17(4)：445～449
64 朱利中，任晓刚，俞绍斌等. CTMAB-膨润土去除水中有机物的性能及机制. 中国环境科学，1998，18(5)：450～454
65 朱利中，陈宝梁，罗瑜. 有机膨润土吸附水中多环芳烃的性能及机制研究. 环境科学学报，2000，20(1):21～26
66 朱利中，陈宝梁，沈韩艳等. 双阳离子有机膨润土吸附处理水中有机物的性能. 中国环境科学，1999，19(4)：325～329
67 朱利中，陈宝梁，李铭霞等. 双阳离子有机膨润土吸附水中有机物的特征及机制研究. 环境科学学报，1999，19(6)：597～603
68 朱利中，马狄狄，陈宝梁. 双阳离子有机膨润土对菲的吸附性能及机制研究. 环境化学，2000，19(3):256～260
69 朱利中，苏玉红，沈学优等. 阴-阳离子有机膨润土协同吸附作用及其机制研究. 中国环境科学，2001，21(5)：408～411
70 McBride M B, Pinnavaia T J, Mortland M M. Adsorption of aromatic molecules by clay in aqueous suspension. Adv Environ Sci Technol, 1975, 8: 145～154
71 Wolfe T A, Demirel T, Baumann E R. Interaction of aliphatic amines with montmorillonite to enhance adsorption of organic pollutants. Clays and Clay Minerals, 1985, 33(4): 350～356
72 Lo Irene M C. Optimization in thickness of a liner composed of claymax® and organo-clay. Water Sci Technol, 1996, 34(7/8): 421～427
73 Wolfe T A, Demirel T, Baumann E R. Adsorption of organic pollutants on montmorillonite treated with amine. J Water Pollut Control Fed, 1986, 58(1): 68～76
74 向阳，范瑾初，高廷耀. 交联蒙脱石对水中有机优先污染物的静态吸附研究. 同济大学学报（自然科学版），1995，23(4)：408
75 Smith J A, Jaffe P R, Chiou C T. Effect of ten quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water. Envrion Sci Technol, 1990, 24: 1167～1172
76 杨柳燕. 有机膨润土和微生物联合处理有机污染物的机制与应用. 北京：中国环境科学出版社，2004
77 Holsen T M, Taylor E R, Seo Y C et al. Removal of sparingly soluble organic chemicals from aqueous solutions with surfactants-coated ferrihyrite. Environ Sci Technol, 1991, 25: 1585～1589
78 Park J W, Jaffe P R. Partitioning of three nonionic organic compounds between adsorbed surfactants, micelles, and water. Environ Sci Technol, 1993, 27: 2559～2565
79 Park J W, Jaffe P R. Phenanthrene removal from soil slurries with surfactants treated oxides. J Environ

Eng, 1995, 121: 430～437

80 Sun S, Jaffe P R. Sorption of phenanthrene from water onto alumina coated with dianionic surfactants. Environ Sci Technol, 1996, 30: 2806～2913

81 安德森 M A. 水溶液吸附化学——无机物在固/液界面上的吸附作用. 北京: 科学出版社, 1989

82 戴树桂, 董亮, 王臻. 表面活性剂在土壤颗粒物上的吸附行为. 中国环境科学, 1999, 19(5): 392～396

83 马福善, 王士文, 秦永宁. 膨润土吸附氨基酸研究. 离子交换与吸附, 1997, 13(1): 54～59

84 Sposito G, Skipper N T, Sutton R et al. Surface geochemistry of the clay minerals. Proc Natl Acad Sci, 1999, 96: 3358～3364

85 戚文彬, 朱利中. 离子型-非离子型混合表面活性剂对显色反应作用的研究及应用. 化学学报, 1987, 45: 707～710

86 Zhu L, Su Y. Benzene vapor sorption by organobentonites from ambient air. Clays Clay Miner, 2002, 50: 421～427

87 朱利中, 苏玉红. 苯蒸气在有机膨润土上的吸附行为研究. 环境科学学报, 2001, 6: 669～673

88 苏玉红, 沈学优, 朱利中. 苯蒸气在有机膨润土上的吸附动力学. 环境化学, 2001, 20: 455～459

89 苏玉红, 朱利中. 苯蒸气在有机膨润土上的吸附性能及机制研究. 中国环境科学, 2001, 21: 252～255

90 Barrer M M, Macleod D M. Intercalation and sorption by montmorillonite. Trans Farady Soc, 1954, 50: 980～989

91 Barrer R M, MacLoad D M. Activation of montmorillonite by ion change and sorption complexes of tetraalkyl ammonium monmorillonites. J Chem Soc, Faraday Trans I, 1955, 51: 1290～1300

92 苏玉红, 朱利中. 苯蒸气在有机膨润土上的吸附性能及机制研究. 中国环境科学, 2001, 21: 252～255

93 Barrer M M, Reay J S S. Sorption and intercalation by methylammonium montmorillonites. Trans Farady Soc, 1957, 53: 1253～1261

94 Harper M, Purnell C. Alkylammonium montmorillonites as adsorbents for organic vapors from air. Environ Sci Technol, 1990, 24: 56～62

95 Lee J F, Mortland M M, Boyd S A et al. Shape-selective adsorption of aromatic molecules from water by tetramethylammonium-smectite. J Chem Soc, Faraday Trans, 1989, 85: 2953～2962

96 Xie W, Gao Z, Pan W et al. Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite. Chem Mater, 2001, 13: 2979～2990

97 朱利中. 土壤及地下水有机污染的化学与生物修复. 环境科学进展, 1999, 7(2): 65～71

98 盛光遥, 斯蒂芬·博伊德. 有机黏土矿物及土壤改性在污染防治和环境修复中的应用. 自然杂志, 1998, 19(2): 95～104

99 Burris D R, Antworth C P. *In-situ* modification of aquifer material by a Cativnic Surfactant to enhance retardation of organic contaminants. J Contam Hydrol, 1992, 10: 325～327

100 Ko S, Schlautman M A, Carramay E R. Partitioning of hydrophobic organic compounds to sorbed surfactants. 1. Experiments studies. Environ Sci Technol, 1998, 32: 2769～2775

101 Hayworth J S, Burris D R. Nonionic surfactant-enhanced solubilization and recovery of organic contaminants from within cationic surfactant-enhanced sorbent zones. 1. Experiments. Environ Sci Technol, 1997, 31: 1277～1283

102 Hayworth J S, Burris D R. Nonionic surfactant-enhanced solubilization and recovery of organic contaminants from within cationic surfactant-enhanced sorbent zones. 2. numerial simulations. Environ Sci

Technol, 1997, 31(5): 1284～1289

103 Ko S, Schlautman M A. Partitioning of hydrophobic organic compounds to sorbed surfactants. 2. Model development/predictions for surfactant-enhanced remediation applications. Environ Sci Technol, 1998, 32: 2776～2781

104 Gullick R W, Jr Weber W J, Gray D H. Organic contaminant transport through clay liners and slurry walls. In: Sahwney H B (ed). CMS workshop lectures, Organic pollutants in the environment. Boulder: The day Mineralogical Sociery, 1996, 8: 95～136,

105 Smith J A, Jaffe P R. Benzene transport through landfill liners containing organophilic bentonite. J Environ Engr, 1994, 120: 1559～1577

106 吴平宵. 黏土矿物材料与环境修复. 北京：化学工业出版社，2004

107 Park J W, Jaffe P R. Phenanthrene removal from soil slurries with surfactant-treated oxides. J Environ Engr, 1995, 121: 430～437

108 Keyes B R, Silcox G D. Fundamental study of the thermal desorption of toluene from montmorillonite clay particles. Environ Sci Technol, 1994, 28: 840～849

109 Lin S H, Cheng M J. Adsorption of phenol and m-chlorophenol on organobentonites and repeated thermal regeneration. Waste Manage, 2002, 22: 595～603

110 王一尘. 阳离子表面活性剂的合成. 北京：中国轻工业出版社，1984

111 Yang L, Zhou Z, Xiao L et al. Chemical and biological regeneration of HTDMA-modified montmorillonite after sorption with phenol. Enviro Sci Technol, 2003, 37: 5057～5061

112 Park S J, Yeo S D. Supercritical extraction of phenols from organically modified smectite. Sep Sci Technol, 1999, 34: 101～113

113 Ceolho G L V, Augusto F, Pawliszyn J. Desorption of ethyl acetate from adsorbent surfaces (organoclays) by supercritical carbon dioxide. Ind Eng Chem Res, 2001, 40: 364～368

第 2 章　有机膨润土的合成方法及其结构特征

天然膨润土层间存在着大量可交换的无机阳离子（如 Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}），其表面通常覆盖着一层薄薄的水膜，因此，未改性的膨润土不能有效吸附去除水中疏水性有机物[1,2]。为提高膨润土吸附处理水中有机污染物的能力，常用有机阳离子改性膨润土制得有机膨润土，改善其表面性质，提高有机碳含量等。常见的有机膨润土合成方法有干法、湿法等，如早在 1949 年 Jordan 等采用湿法合成了有机黏土[3]，之后各种辅助手段（机械、加热、微波、电磁波等）逐渐用于有机膨润土的合成[4,5]；姜桂兰等[6]较为系统地总结了膨润土的提纯、改性、改型和纳米化等方法。

经有机改性后，膨润土的表面性质、结构和状态、微形貌等发生很大变化[7]。合成方法会影响有机膨润土的结构特征，包括稳定性、吸附、沉降等性能，并对其在环境污染控制和修复中的应用、回收利用等产生一定影响。

2.1　合成方法

2.1.1　常规合成法

有机膨润土的制备方法主要分为干法、湿法、预凝胶法[8~11]。干法制备有机膨润土是将含水 20%～30%的膨润土与有机改性剂直接混合，加热、混匀后挤压得到有机膨润土（熔融态有机改性剂与黏土矿物相复合）。预凝胶法是在有机化过程中加入有机溶剂（如矿物油），将疏水性膨润土复合物萃取到有机相中，分离水相后蒸发去除剩余的水分，直接制成有机膨润土预凝胶。这两种方法均存在能耗高、产品均匀性差等缺点，且对所用膨润土原土的品质和纯度要求较高。

有机膨润土的湿法合成是将膨润土原土分散在水中制成悬浮液，加入有机改性剂，在充分搅拌条件下完成离子交换，达到有机化的目的。湿法制备有机膨润土由于是在水相中进行，混合充分，交换完全；经过滤、洗涤、干燥、研磨后，即可得到形态均一、性能稳定的有机膨润土产品，湿法对设备与操作的要求都比干法制备有机膨润土低，故目前工业上常用湿法制备有机膨润土，但该法也存在耗能、耗时、生产成本高等缺点。

膨润土的可交换阳离子类型和容量直接影响有机膨润土的品质，所以，常在有机改性之前对膨润土进行热活化、酸活化或钠化改性。一般采用钠基膨润土进行有机化改性。当然为研究有机膨润土的吸附性能、机制及影响因素，也可采用

其他类型的阳离子膨润土。图 2-1 给出有机膨润土的干法、湿法和预凝胶法合成流程图[6]。

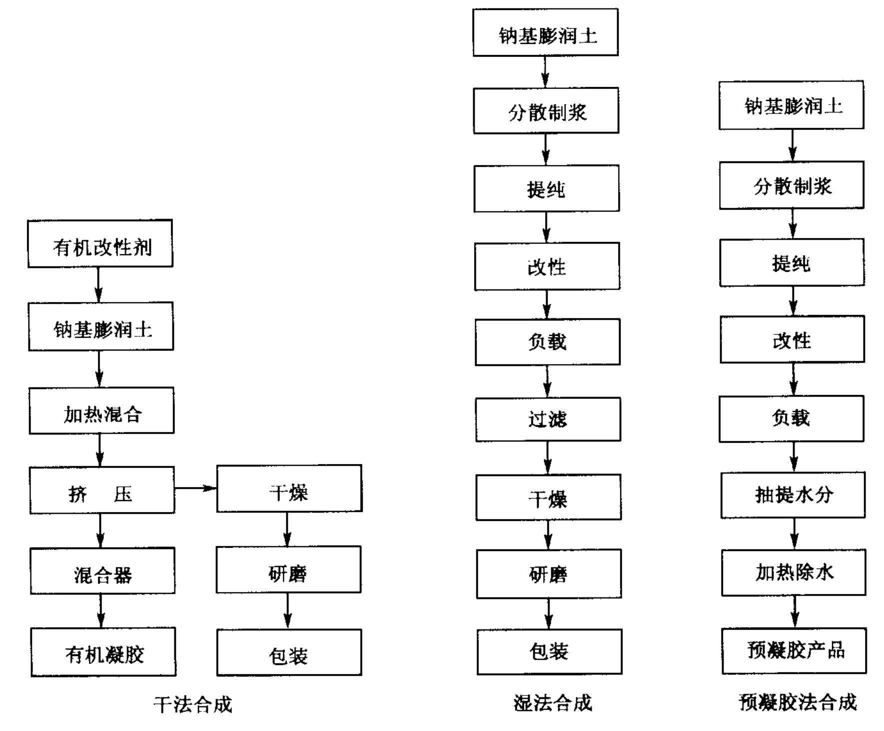


图 2-1　干法、湿法和预凝胶法合成有机膨润土工艺流程图[6]

表面活性剂等有机改性剂在固体表面上的吸附机制主要有离子交换吸附、离子对吸附、氢键形成吸附、电子极化吸附、色散力吸附、憎水作用吸附等[12]。膨润土等黏土矿物对有机阳离子主要吸附机制为离子交换吸附和疏水键作用，取决于膨润土的阳离子交换容量（CEC）和有机阳离子的投加量；不同的吸附机制影响有机膨润土的稳定性和吸附性能。下面以溴化十四烷基吡啶（MPB）为例，探讨有机阳离子在膨润土上吸附过程及机制。

在 50 mL 碘量瓶中，分别加入 0.05 g 的钙基膨润土（有机碳含量 0.04%，比表面积 60.87 $m^2 \cdot g^{-1}$，CEC＝104.5 $cmol \cdot kg^{-1}$，孔容＝0.118 $mL \cdot g^{-1}$）、20 mL 一系列浓度的 MPB 溶液，溶液中 $CaCl_2$ 浓度控制在 0.005 $mol \cdot L^{-1}$，盖紧塞子；在 (25±1)℃和 150 $r \cdot min^{-1}$ 条件下，振荡 12 h，吸附液倒入 25 mL 离心管中，盖好盖子，在 25℃和 4000 $r \cdot min^{-1}$ 下，离心 10 min；准确移取一定量上清液于 10 mL 比色管中，定容，测定 259 nm 处的吸光度，计算 MPB 的平衡浓度；由 MPB 吸附前后的浓度差计算吸附量。绘制吸附量对平衡浓度的等温吸附曲线

(图 2-2)。表 2-1 给出 MPB 在膨润土上吸附作用的相关数据，包括 MPB 交换量、膨润土上 MPB 负载量和有机碳含量等。

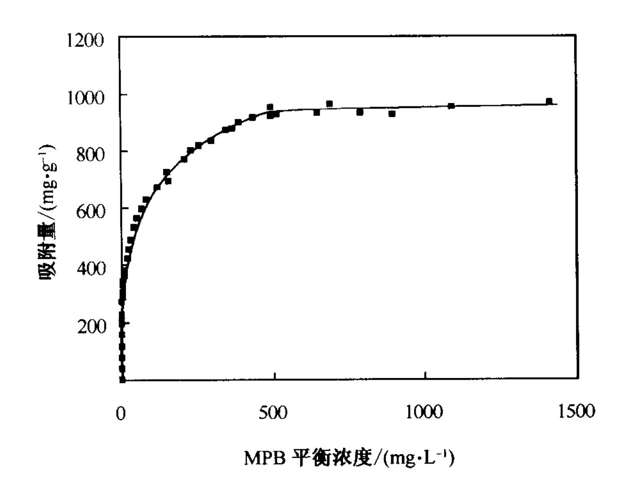


图 2-2 MPB 在膨润土上的等温吸附曲线

表 2-1 MPB 在膨润土上的吸附数据

MPB 加入量		MPB 平衡浓度		MPB 交换率[3] /%	膨润土负载量[4]，×CEC	f_{soc}[5] /%
×CEC[1]	/(μg · mL⁻¹)	×CMC[2]	/(μg · mL⁻¹)			
0.0	0	0	0	0	0	0
0.2	194.7	0.00	0.73	99.6	0.20	5.91
0.4	389.4	0.00	1.07	99.7	0.40	11.35
0.8	778.8	0.00	2.62	99.7	0.80	20.25
1.0	973.4	0.01	3.01	99.7	1.00	24.13
1.2	1168	0.06	31.35	97.3	1.17	26.99
1.6	1558	0.17	90.60	94.2	1.51	32.52
1.8	1752	0.26	140.4	92.0	1.66	34.44
2.0	1947	0.48	255.5	86.9	1.74	35.49
2.4	2336	0.55	294.2	87.4	2.10	39.68
2.6	2531	0.66	350.0	86.2	2.24	41.83
2.8	2726	0.82	435.8	84.0	2.35	43.02
3.0	2920	0.93	496.0	83.0	2.49	43.99
3.2	3115	1.31	693.5	77.7	2.49	44.35
3.6	3504	2.06	1093	68.8	2.48	43.96

1）MPB 加入量相当于膨润土阳离子交换容量（CEC）的倍数，CEC=104.5 cmol · kg⁻¹。

2）溶液中 MPB 的浓度相当于其临界胶束浓度（CMC）的倍数，CMC=530.6 μg · mL⁻¹。

3）加入的 MPB 吸附到膨润土上的百分数。

4）吸附在膨润土上 MPB 的量，相当于膨润土 CEC 的倍数。

5）有机改性后，膨润土的有机碳含量，用 MPB 的吸附量来计算。

由图 2-2 和表 2-1 可得，MPB 在膨润土上的等温吸附曲线可分为三段：第一段为当 MPB 的加入量小于 1.0CEC 时，MPB 在膨润土上的吸附量随平衡浓度的增大急剧增加，主要作用机制为阳离子交换吸附，MPB 的交换率几乎为 100%；第二段为当 MPB 的加入量为 1.0 CEC～3.0 CEC 时，MPB 的吸附量随平衡浓度增加呈直线上升，但增加程度趋于缓和，主要作用机制为疏水键作用，此时 MPB 的交换率逐渐下降；第三段为 MPB 达到饱和吸附，吸附量不随表面活性剂浓度而变化。当 MPB 平衡浓度为 1 倍临界胶束浓度（CMC＝530.6 $\mu g \cdot mL^{-1}$）时，MPB 在膨润土上达到饱和吸附量（Q^{0}＝940 $mg \cdot g^{-1}$），约为膨润土 CEC 的 2.5 倍（表 2-1），远大于根据膨润土的阳离子交换容量计算的理论饱和吸附量（1.0 CEC）。

MPB 先通过阳离子交换吸附于膨润土上，当达到离子交换饱和吸附后，再通过疏水效应进一步吸附，即表面活性剂在固体表面上发生有序化集聚作用，此时溶液中 MPB 的平衡浓度为临界吸附态胶束化浓度（critical admicelle concentration，CAMC）。当表面活性剂的平衡浓度达到临界胶束浓度（CMC）后，表面活性剂单体浓度恒定，增加的表面活性剂在溶液中形成胶束，而 MPB 在固体上达到饱和吸附量。计算得到 MPB 在膨润土上吸附的 CAMC 值为 25.04 $\mu g \cdot mL^{-1}$，远低于其在溶液中形成胶束时的浓度（530.6 $\mu g \cdot mL^{-1}$），此结果与聚合物在高岭石-水体系中的作用基本一致[13]。

Boyd 等[14]研究了十六烷基三甲基溴化铵（HDTMAB 或 CTMAB）在黏土上的吸附作用。当加入的 $HDTMA^{+}$ 小于或等于黏土 CEC 时，黏土中无机阳离子和 $HDTMA^{+}$ 基本上当量①交换，所有的 $HDTMA^{+}$ 基本上都以离子交换作用吸附到黏土上。即使在高离子强度的盐溶液中，$HDTMA^{+}$ 也很难被交换出来。当加入的 $HDTMA^{+}$ 大于黏土 CEC 时，已吸附到黏土层间的 $HDTMA^{+}$ 可通过疏水作用吸附溶液中的表面活性剂。

2.1.2　微波合成法

我们建立了微波合成有机膨润土的新方法，即将膨润土与表面活性剂溶液混合后，在谐振腔式微波反应器中用微波辐照进行有机化改性，可大大缩短反应时间（由 2 h 降至 2 min）。该法工艺简单，能耗降低，滤液可循环利用，消除了表面活性剂污染。制得的有机膨润土质量稳定、外观均一、成本较低，吸附性能优于常规法合成的有机膨润土，有机污染物的去除效果好，饱和吸附量大。如微波合成的 CPC-膨润土对酸性大红染料的脱色率比常规法合成的有机膨润土提高了 15%。该成果已获国家发明专利（专利号：ZL03116258.4）。图 2-3 给出微波合

① 当量为非法定单位，根据国家规定，当量应改用物质的量表示。但由于实际工程应用中仍广泛使用当量的概念，加之在有些情况下，当量与物质的量不等值，因此本书仍保留了当量一词的使用，在此特做说明。当量数＝物质的量×得失电子数。

成有机膨润土工艺流程图。

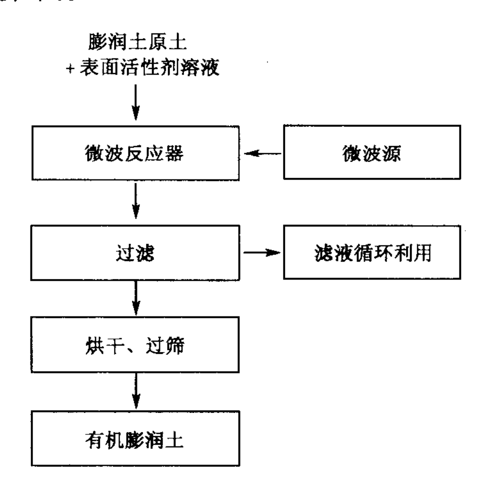


图 2-3　微波合成有机膨润土工艺流程图

2.1.3　能耗分析

根据实验室微波法与常规法合成有机膨润土工艺，制备相等质量的有机膨润土的能耗比较如表 2-2 所示。常规法的离子交换时间为 1～2 h，同时需剧烈搅拌；微波法只需 1～2 min 即可达到相同的效果，且无需搅拌。常规法水洗后得到的有机膨润土在 60～80℃下烘干需 4～5 h，微波法采用微波干燥处理 1～2 min，再低温烘干 2 h 即可。常规法得到的有机膨润土需在 110 ℃左右活化 1 h，微波法制备的有机膨润土不需高温活化，可直接用于废水处理，吸附性能反而优于常规有机膨润土。由此可见，微波法工艺可节约时间 4～6 h，明显降低能耗，可以解决当前有机膨润土制备工艺耗时耗能的缺陷。

表 2-2　微波法与常规法时耗能耗比较分析

工艺	微波法		常规法	
	时耗/h	能耗/(kW·h)	时耗/h	能耗/(kW·h)
离子交换	0.033	0.023	2	7.0
固-液分离	2	1.6	2	1.6
烘干	2	10.5	5	17.5
活化	不需	不需	1	3.5
小计	4.033	12.12	10	29.6

2.1.4　表面活性剂吸附的热力学和动力学

测定了有机膨润土合成过程的溶液电导率 κ_t 随时间的变化曲线。用 κ_t 对

$(\kappa_0-\kappa_t)/t$ 作图得到一条直线，由直线斜率可得反应速率常数，进而计算反应活化能。结果表明，在微波作用下，反应速率常数提高，反应活化能从 44.83 kJ · mol^{-1}大幅度降低至 5.23 kJ · mol^{-1}（表 2-3）。

表 2-3　合成反应速率常数与活化能

合成方法	温度/℃	k/min^{-1}	E_a/(kJ · mol^{-1})
常规合成	60	3.25	44.83
	80	8.13	
微波合成	82 (560W)	74.71	5.23
	85.4 (700W)	75.98	

由图 2-4 可得热力学参数 ΔH^0、ΔS^0、ΔG^0（表 2-4）。$\Delta H^0>0$ 表明氯化十六烷基吡啶（CPC）在膨润土上的吸附是吸热过程。微波作用下，体系的焓增加，自由能减少，有利于 CPC 吸附到膨润土上。

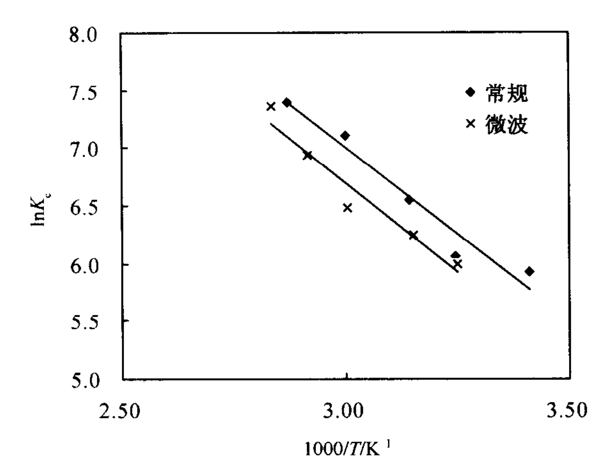


图 2-4　CPC 在膨润土上吸附平衡常数随温度的变化

表 2-4　微波作用时 CPC 在膨润土上吸附热力学参数

吸附	T/℃	K_c	ΔH^0/(kJ · mol^{-1})	ΔS^0/(J · mol^{-1})	ΔG^0/(kJ · mol^{-1})
微波	35.0	404.9	25 .69	132.9	−15.24
	45.0	520.6			−16.57
	60.0	655.2			−18.57
	70.0	1019			−19.90
	80.0	1568			−21.22
常规	20.0	373.0	23.95	126.6	−13.14
	35.0	433.6			−15.04
	45.0	695.7			−16.31
	60.0	1220			−18.21
	75.0	1634			−20.11

2.1.5 有机膨润土的稳定性

有机膨润土在废水和废气处理、环境修复以及回收利用等过程中必须考虑其稳定性，其中包括了有机膨润土本身及其在溶液中的稳定性。杨柳燕等[15]系统研究了有机膨润土在溶液中的稳定性，探讨了表面活性剂负载量、溶液条件(pH、温度、盐度、离子种类)、振荡时间和强度、超声辅助手段的影响。研究表明，随着 $HDTMA^+$ 负载量的增加，有机膨润土的稳定性逐渐降低，而低于0.7CEC 的 $HDTMA^+$-膨润土稳定性较好；随着振荡和超声强度加强、$CaCl_2$ 浓度增大，有机膨润土的稳定性降低，而高浓度的 NaCl 能提高有机膨润土的稳定性。同酸性条件相比，碱性条件下有机膨润土的稳定性更好；从室温到 70℃，有机膨润土稳定性几乎不受影响。

Li 等[16]研究了有机黏土长时间的化学与生物稳定性。Boyd 等[1,14,17]用表面活性剂脱附法研究了有机黏土的稳定性，当 $HDTMA^+$ 在蛭石上的负载量为0.49 CEC 时，5 mmol · L^{-1} 的 $CaBr_2$ 溶液重复洗涤 13 次后，$HDTMA^+$ 的解吸量低于 10%，而 $HDTMA^+$-蒙脱石的解吸量更少，表明通过离子交换吸附的 $HDTMA^+$ 在黏土层间的稳定性较好。当 $HDTMA^+$ 在蛭石上的负载量为 1.95 CEC 时，同样条件重复洗涤 8 次，所解吸的 HDTMA 为 29%，表明通过疏水键吸附的 $HDTMA^+$ 在黏土层间的稳定性较差。因此，在实际制备有机黏土时，加入的有机阳离子量不应超过黏土矿物的 CEC，过多的表面活性剂反而会降低有机黏土矿物的稳定性。

我们研究了在微波辅助下合成的有机膨润土的稳定性（表 2-5）。结果表明，与常规法合成的有机膨润土相比，微波合成的有机膨润土中表面活性剂析出的浓度与脱附率更小，说明表面活性剂与膨润土结合更加紧密，不易脱附，稳定性更好。有机膨润土热稳定性见 2.2.8 小节部分。

表 2-5 有机膨润土中表面活性剂脱附率

脱附时间/min	微波 CPC		常规 CPC	
	脱附浓度/(mg · L^{-1})	脱附率/%	脱附浓度/(mg · L^{-1})	脱附率/%
5	5.54	0.087	11.88	0.246
15	9.68	0.152	12.49	0.259
30	11.39	0.178	14.32	0.296

2.1.6 微波合成有机膨润土的机制

与常规法相比，微波法省时省能，而且合成的有机膨润土土质均匀、稳定性好，具有更好的应用前景。表面活性剂改性制备有机膨润土，实质就是表面活性

剂在膨润土上的吸附与插层过程。国内外对表面活性剂在膨润土上插层的动力学、热力学等吸附特征已有较多研究。但在微波作用下，表面活性剂在膨润土上的吸附过程则研究很少。了解微波合成有机膨润土的机制，对制备高性能的有机膨润土，以及改进制备工艺等都有重要的理论和实际意义。

微波具有强烈的热效应，微波加热异于常规加热，是在电磁场中由介质损耗引起的体加热；偶极子在微波场中高速旋转，将微波电磁能转化成热能，是一种高效、均匀的内部加热方式；在微波热效应作用下，原土与表面活性剂溶液迅速升温，分子运动加快，有利于传质，加速反应。在微波场中，带电的表面活性剂分子按照电磁场分布方向运动，其有序性增加，反应活化能降低，离子交换反应速度增加。微波能降低有机膨润土合成反应活化能（从常规的 44.83 $kJ \cdot mol^{-1}$ 降低到 5.23 $kJ \cdot mol^{-1}$），因此改性过程可在极短的时间内完成，反应速率比传统方法快十倍乃至上百倍。常规湿法合成，表面活性剂和膨润土层间的金属阳离子发生离子交换，带正电荷的季铵盐端结合到带负电荷的膨润土层间，制得有机膨润土[11]。其反应过程如图 2-5 所示。

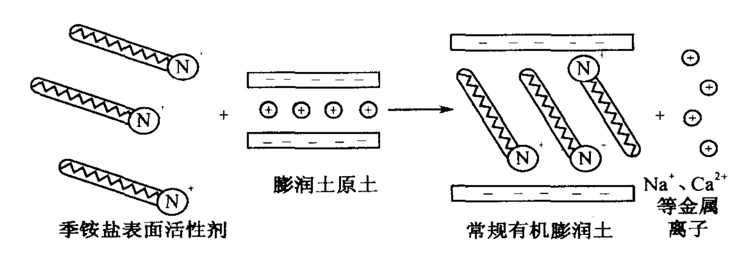


图 2-5　常规法合成有机膨润土反应示意图

膨润土层间引入了表面活性剂后，其层间距明显增大。常规合成法中，表面活性剂分子分散在溶剂中是以单体或胶束状态与膨润土接触，其分子热运动是无序的，因此进入膨润土层间后其排列方式也很不规则。而微波辅助有机化改性时，表面活性剂在溶液中的排列方式趋向规则，带正电荷的季铵盐端结合在膨润土片层表面，长碳链端则按电磁场方向平行排列，因此可以得到更大的层间距，

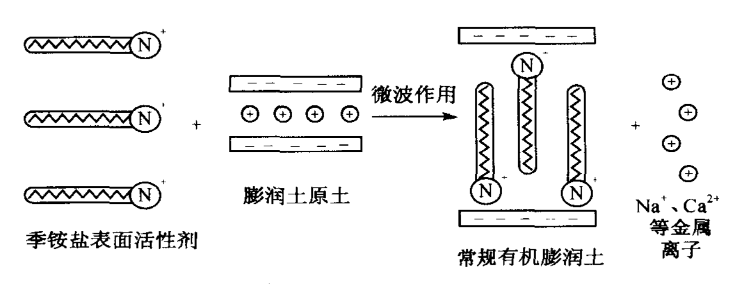


图 2-6　微波法合成有机膨润土反应示意图

其反应示意图如图 2-6 所示，同时，微波法制得的有机膨润土表面性质与常规法制备的有机膨润土有所不同。

2.2 结构特征

2.2.1 X 射线衍射分析

X 射线衍射（XRD）是了解表面活性剂在黏土上空间结构特征最为常用的手段，它虽不能直接探测有机阳离子的空间结构状态，但通过测定有机黏土的底面间距，再结合有机阳离子的空间大小，可了解层间有机阳离子的集聚状态。通过测定不同表面活性剂负载量时有机黏土的 d_{001} 值，可了解吸附态表面活性剂在黏土上的结构演变过程[6]。知有机改性后膨润土层间距发生变化。X 衍射分析表明，与膨润土原土相比，有机膨润土层间距有不同程度的变大（图 2-7～图 2-9）。随着表面活性剂加入量的增加，进入膨润土层间的表面活性剂量增多，层间距增大。单一阳离子、双阳离子和阴-阳离子有机膨润土的层间距随表面活性剂的加入量、种类、组成的变化而变化，具体结果见表 2-6～表 2-8。

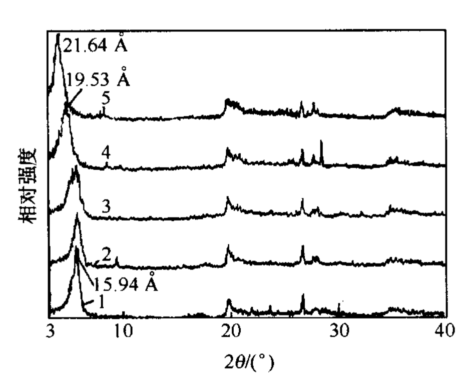


图 2-7 原土和有机膨润土的 X 衍射分析
1. 原土 2～4. CPC-膨润土 5. CTMAB-膨润土

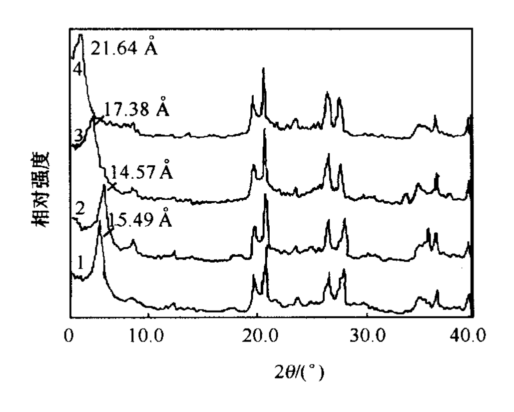


图 2-8 原土及 TPC-膨润土的 X 射线衍射分析
1. 原土 2～4. 1%、2%、4%TPC 改性的有机膨润土

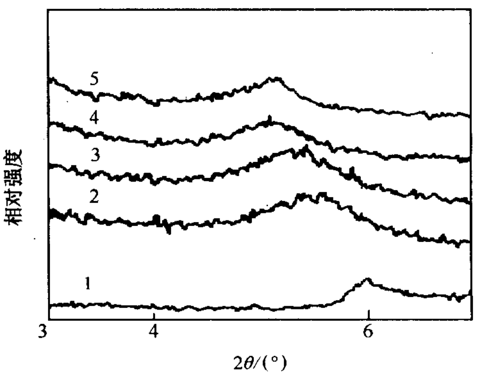


图 2-9 原土和有机膨润土的 X 射线衍射分析
1. 原土 2. 2% CTMAB 3. 3% CTMAB 4. 5% CTMAB 5. 10% CTMAB

表 2-6　膨润土及单阳离子有机膨润土的层间距

膨润土	层间距/nm	膨润土	层间距/nm
原土	1.295	80CTMAB	1.938
20CTMAB	1.348	100CTMAB	1.903
40CTMAB	1.408	80DTMAB	1.787
60CTMAB	1.847	80OTMAB	2.016

注：80CTMAB 表示在 100 g 膨润土中加入 80 mmol CTMAB 改性制得的有机膨润土；CTMAB 为十六烷基三甲基溴化铵，DTMAB 十二烷基三甲基溴化铵，OTMAB 十八烷基三甲基溴化铵。

表 2-7　双阳离子有机膨润土的层间距

膨润土	层间距/nm	膨润土	层间距/nm
40TMAB	1.376	40TMAB/60DTMAB	1.622
40DTMAB	1.693	40TMAB/20TPAC	1.409
40TMAB/20DTMAB	1.391	40TMAB/20CTMAB	1.426
40TMAB/40DTMAB	1.436	40TMAB/20OTMAB	1.492

表 2-8　阴-阳离子有机膨润土的层间距

膨润土	层间距/nm	膨润土	层间距/nm
120DTMAB/20SDS	1.853	120DTMAB	1.871
100DTMAB/20SDS	1.784	100DTMAB	1.810
90 DTMAB/20SDS	1.464	90DTMAB	1.808
80 DTMAB/20SDS	1.450	80DTMAB	1.711
70 DTMAB/20SDS	1.388	70DTMAB	1.408
100TPAC/20SDS	1.922	100TPAC	1.953
100CTMAB/20SDS	1.832	100CTMAB	1.986
100OTMAB/20SDS	1.875	100OTMAB	2.012

由表 2-6 可见：①有机膨润土的层间距大于原土；②有机膨润土的层间距一般随改性时所用表面活性剂浓度的增加而增大；③当改性时所用表面活性剂的浓度相同时，表面活性剂的碳链愈长，其有机膨润土的层间距愈大，如80OTMAB>80CTMAB>80DTMAB。

由表 2-7 可见，双阳离子有机膨润土的层间距与改性时双阳离子中长碳链阳离子表面活性剂加入量和碳链长度呈正相关，如 40TMAB/60DTMAB>40TMAB/40DTMAB>40TMAB/20DTMAB>40TMAB，40TMAB/20OTMAB>40TMAB/20CTMAB>40TMAB/20TPAC>40TMAB/20DTMAB。由表 2-8 可见，阴-阳离子有机膨润土层间距随阳离子表面活性剂加入量的增加而增大，但小于相应的单阳离子有机膨润土。

以溴化十四烷基吡啶（MPB）为阳离子表面活性剂代表，研究了表面活性剂负载量（0.2 CEC～4.0 CEC）对层间距的影响。MPB 的分子式为 $[C_{14}H_{29}—N—C_5H_5]^+Br^-$；其阳离子 MP^+ 的结构式如图 2-10 所示。MP^+ 可看成是由一个十四烷基取代吡啶环上的 N 而形成的有机阳离子。利用 van der Waals 半径数据，加上共价半径和键角数据，可以知道表面活性剂有机阳离子的立体构型、大小及形状[18~20]。通过计算，MP^+ 的空间尺寸如图 2-10 所示。内蒙古膨润土为钙基膨润土，主要成分为蒙脱石，其结构单元为 2 层硅氧四面体片夹 1 层铝氧八面体片组成的 2∶1 型黏土矿物，经 XRD 分析其 d_{001} 为 1.47 nm。

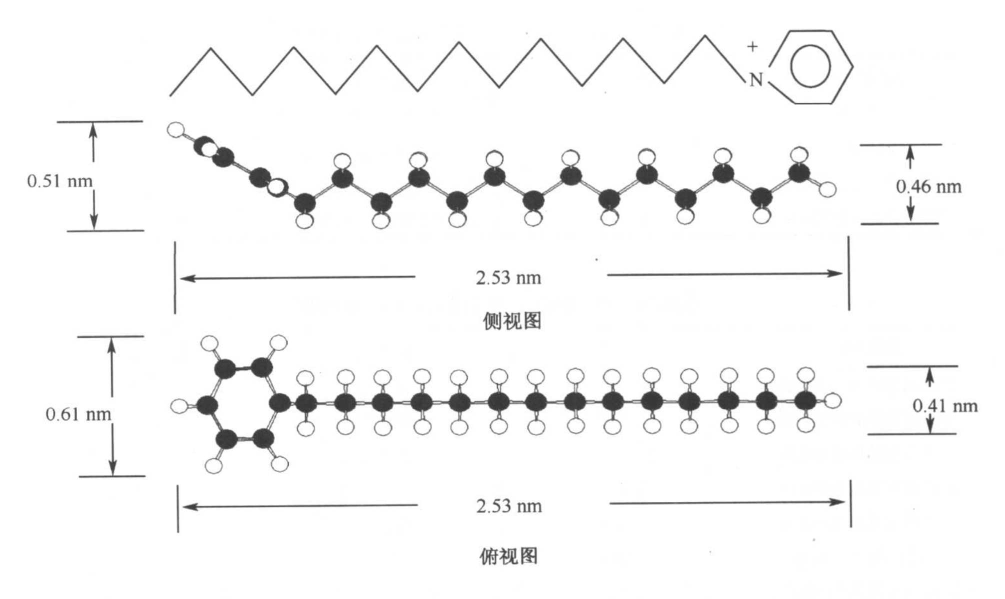


图 2-10　十四烷基吡啶阳离子（MP^+）的空间尺寸示意图

确定了有机阳离子表面活性剂 MP^+ 的几何尺寸和膨润土原土的结构，MPB 在膨润土层间的不同集聚状态可通过 XRD 方法来检测。图 2-11 给出膨润土原土和 15 种不同 MP^+ 负载量的有机膨润土的 XRD 谱图。

从图 2-11 的 XRD 图可得，膨润土原土 d_{001} 为 1.47 nm，减去 2∶1 型硅酸盐 TOT 厚度（0.96 nm），层间水合离子为 0.51 nm，相当于水合钙离子的尺寸。随着 MPB 加入量的增大，改性膨润土的 001 面的衍射主峰位置逐渐向小角度方向偏移，产生了明显的规律性变化。

在低浓度（0.2 CEC、0.4 CEC）条件下，d_{001} 主峰为 1.48 nm。在 0.8 CEC 时，出现了新的主峰，其 d_{001} 为 2.02 nm，而 d_{001} 为 1.48 nm 则减弱为肩峰。对 1.0 CEC→1.2 CEC→1.6 CEC→1.8 CEC，主峰 d_{001} 则逐渐缓慢增加为 2.08 nm→

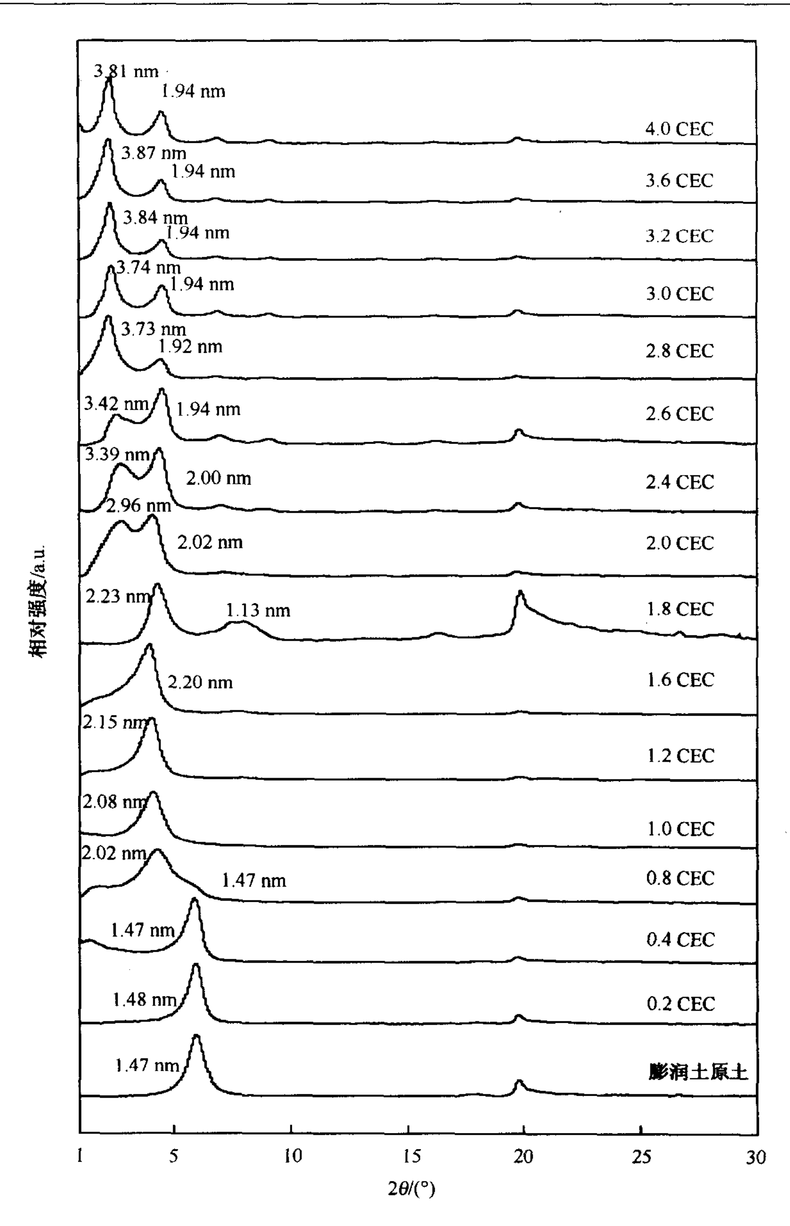


图 2-11　MPB-膨润土结合物的 XRD 谱图

2.15 nm→2.20 nm→2.23 nm。在 2.0 CEC 时，又出现了新的峰，其 d_{001} 为 2.96 nm，而 d_{001} 为 2.02 nm 峰依然存在。对 2.4 CEC→2.6 CEC，主峰 d_{001} 为 3.39 nm→3.42 nm；对 2.4 CEC，存在 d_{001} 为 2.00 nm 的次峰；对 2.6 CEC，存在 d_{001} 为 1.94 nm 的次峰。对 2.8 CEC 和 3.0 CEC，又出现新的主峰，其 d_{001} 为

3.74 nm；到 3.2 CEC、3.6 CEC 和 4.0 CEC，其 d_{001} 主峰则增加到约 3.84 nm；从 2.8 CEC～4.0 CEC，均存在 d_{001} 为 1.94 nm 次峰，应为主峰的 d_{002} 衍射峰。

XRD 衍射结果表明，随着改性时 MPB 加入浓度的增大，MPB-膨润土复合物出现了七个较为典型的底面间距（图 2-11）：①～1.48 nm；②～2.08 nm；③～2.20 nm；④～2.96 nm；⑤～3.40 nm；⑥～3.74 nm；⑦～3.84 nm。根据有机阳离子的空间尺寸和膨润土本身的结构尺寸进行计算，七个典型的底面间距分别对应有机阳离子的平卧单层相［图 2-12(a)］、平卧双层相［图 2-12(b)］、假三层相［图 2-12(c)］、低夹角倾斜单层相（52°）［图 2-12(d)］、高夹角倾斜单层相（75°）［图 2-12(e)］、低夹角倾斜双层相（33°）［图 2-12(f)］、高夹角倾斜

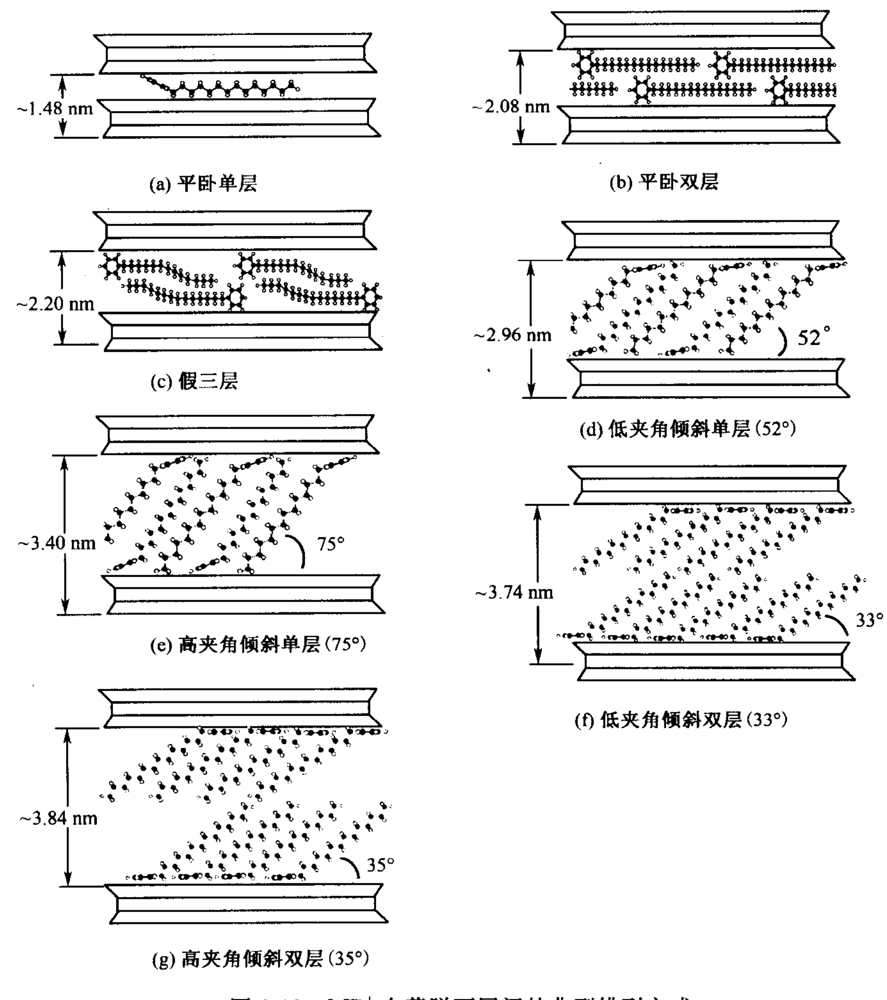


图 2-12　MP^+ 在蒙脱石层间的典型排列方式

双层相（35°）［图 2-12(g)］的排列方式。

从 XRD 衍射图中可以观察到，膨润土上吸附态表面活性剂的结构随负载量的增加逐渐发生了演变：0.2 CEC 稀疏平卧单层→0.4 CEC 较密平卧单层→0.8 CEC 平卧双层＋少量的平卧单层→1.0 CEC 平卧双层→1.2 CEC、1.6 CEC、1.8 CEC 假三层→2.0 CEC 低夹角倾斜单层＋平卧双层→2.4 CEC、2.6 CEC 高夹角倾斜单层→2.8 CEC、3.0 CEC 低夹角倾斜双层→3.2 CEC、3.6 CEC、4.0 CEC 高夹角倾斜双层相。可见吸附态表面活性剂从低负载量的“表面膜”逐渐演变到高负载量的“分配相”。从 2.0 CEC 开始，出现了主峰的 d_{002}、d_{003}、d_{004}、d_{005}、d_{006}等衍射，并且随着 MPB 负载量的增加，2、3、4、5、6 级衍射峰越来越明显、越来越强，表明高负载量的膨润土上 MPB“晶性”增高，有序程度增强，也表明可能有单独的相（phase）形成。

2.2.2　有机碳含量

有机膨润土的有机碳含量增大，膨润土表面由亲水性逐渐变为疏水性，成为较好的吸附介质。用不同用量 CTMAB 改性获得的 CTMAB-有机膨润土有机碳含量、表面活性剂利用情况以及层间域内有机相离子与分子相对量的关系如表 2-9 所示。

表 2-9　表面活性剂利用状况

样　品[1)	有机碳含量/%	CTMAB/mmol		利用率/%	载量 Q_L/CEC
		投加量	析出量		
20CTMAB	4.7	0.434	0.00116	99.73	0.199
40CTMAB	9.1	0.867	0.00129	99.85	0.399
60CTMAB	12.6	1.301	0.00134	99.90	0.599
80CTMAB	16.6	1.734	0.00149	99.91	0.799
100CTMAB	20.7	2.168	0.00190	99.91	0.999
120CTMAB	22.3	2.602	0.00225	99.91	1+0.199
140CTMAB	25.4	3.035	0.01475	99.51	1+0.393
160CTMAB	26.1	3.469	0.01786	99.49	1+0.592
180CTMAB	28.7	3.902	0.03711	99.05	1+0.783
200CTMAB	30.0	4.336	0.04516	98.96	1+0.979
250CTMAB	33.0	5.420	0.10686	98.03	1+1.451
300CTMAB	34.1	6.504	0.95043	85.39	1+1.562

1）内蒙古膨润土投加量 2 g，洗涤 5 次。

析出量指的是制备有机膨润土过程中，将所有洗涤液收集后通过测定有机碳含量来折算回 CTMAB 的量。显然，随着 CTMAB 用量的增加，有机膨润土的

有机碳含量也同步增加，但与表面活性剂的添加量并不存在线性关系，添加量高于膨润土 CEC 后，有机碳增加量较为缓慢。由有机碳含量折算所得的实际交换比例（即实际 $CTMA^+$ 与投加的 $CTMA^+$ 的比例）能更好地反映改性过程中表面活性剂利用效率，在 CTMAB 用量为 1 倍 CEC 以下时的利用率都较高，用量再增加则利用率下降，用量为 3 倍 CEC 时的 CTMAB 利用率为 85%左右。从趋势上来看，继续增加表面活性剂用量会降低表面活性剂的利用率。当然，不同交换量时 CTMAB 负载到膨润土上的机制也有差别，小于 CEC 时主要以离子交换的形式进入层间，而超过 CEC 以上部分的吸附则主要通过物理吸附。表 2-9 中，高于 1 倍 CEC 样品层间实际量表示成“1+X”的形式，其中“1”代表了完全离子交换部分，而“X”代表了物理吸附的表面活性剂相对于 CEC 的比例。所以，就制备的系列 CTMAB-膨润土而言，1 倍 CEC 以下样品的实际交换量要小于 CEC，故主要以离子交换的形式与膨润土作用，而高于 1 倍 CEC 的样品除离子交换部分外还有部分是以物理吸附形式负载到膨润土上，假设所有可交换性阳离子都能被 $CTMA^+$ 所交换，则 300CTMAB 样品中以物理吸附与离子交换形式的比例是离子交换的 1.56 倍左右，总的表面活性剂负载量为 CEC 的 2.56 倍。

单阳离子有机膨润土、双阳离子有机膨润土和阴-阳离子有机膨润土的有机碳含量与改性时表面活性剂的加入量、种类和组成等有关，分别见表 2-10、表 2-11 和表 2-12。

表 2-10 原土及有机膨润土的有机碳含量

土 样	有机碳含量/%	土 样	有机碳含量/%
原土	0.057	4.0%CTMAB-膨润土	16.22
0.5%CTMAB-膨润土	3.350	5.0%CTMAB-膨润土	20.03
1.0%CTMAB-膨润土	5.956	6.0%CTMAB-膨润土	23.02
2.0%CTMAB-膨润土	10.81	2.5%DTMAB-膨润土	10.22
2.5%CTMAB-膨润土	12.61	2.5%TPAC-膨润土	11.67
3.0%CTMAB-膨润土	14.74	2.5%OTMAB-膨润土	15.90

表 2-11 双阳离子有机膨润土的有机碳含量

膨 润 土	有机碳含量/%	膨 润 土	有机碳含量/%
40TMAB	2.234	40TMAB/60DTMAB	12.34
40DTMAB	9.605	40TMAB/20TPAC	8.28
40TMAB/20DTMAB	6.408	40TMAB/20CTMAB	8.78
40TMAB/40DTMAB	9.685	40TMAB/20OTMAB	9.22

表 2-12　有机膨润土的有机碳含量

膨润土	有机碳含量/%	膨润土	有机碳含量/%
原土	0.057	120DTMAB	11.36
120DTMAB/20SDS	12.98	100DTMAB	10.08
100DTMAB/20SDS	11.74	90DTMAB	9.05
90 DTMAB/20SDS	10.84	80DTMAB	8.28
80 DTMAB/20SDS	9.72	70DTMAB	7.39
70 DTMAB/20SDS	8.98	100TPAC	10.58
100TPAC/20SDS	12.08	100CTMAB	11.28
100CTMAB/20SDS	13.68	100OTMAB	12.58
100OTMAB/20SDS	13.98		

2.2.3 比表面积

有机膨润土的比表面积和孔容变小。用 BET-N_2法测定了膨润土原土及有机膨润土的比表面积和孔容（表 2-13、表 2-14）；可以认为，进入膨润土层间的表面活性剂可能以胶束状态存在，其脂肪链一端相接，季铵盐阳离子端露在外面。表面活性剂进入膨润土层间，使层间距增大，但使部分小孔被堵塞，由此造成膨润土比表面积和孔容减小。

表 2-13　原土和有机膨润土的比表面积和孔容

土 样	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔容/($mL \cdot g^{-1}$)
原土(60 $cmol \cdot kg^{-1}$)	22.50	0.0661
有机膨润土(100CTMAB)	16.22	0.0443

表 2-14　原土和有机膨润土的比表面积和孔容

膨 润 土	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔容/($mL \cdot g^{-1}$)
原土(74.64 $cmol \cdot kg^{-1}$)	29.42	0.0675
1.0%CTMAB-膨润土	6.69	0.0153
2.0%CTMAB-膨润土	3.75	0.0086
4.0%CTMAB-膨润土	1.60	0.0037
1.0%CPC-膨润土	12.58	0.0289
2.0%CPC-膨润土	1.23	0.0028
4.0%CPC-膨润土	0.51	0.0012
1.0%TPC-膨润土	9.64	0.0221
2.0%TPC-膨润土	4.07	0.0093
4.0%TPC-膨润土	1.05	0.0024

实验表明，有机膨润土的比表面积和孔容随改性时所用表面活性剂浓度的增大而减少；其减小值还与改性时所用表面活性剂的种类有关。膨润土原土和100CTMAB有机膨润土的孔径分布见图2-13、图2-14，结果表明，膨润土原土和有机膨润土的主要孔径分布为微孔偏中孔，膨润土原土孔径分布图较为尖锐，改性后有机膨润土的孔径分布增多。吸附剂颗粒外表面的孔隙直径大小对其吸附能力和吸附动力学、热力学行为均有较大的影响。但比表面和孔容减少并没有影响有机膨润土的吸附性能，反而明显改善了有机膨润土吸附处理有机污染物的性能，增强其吸附容量。

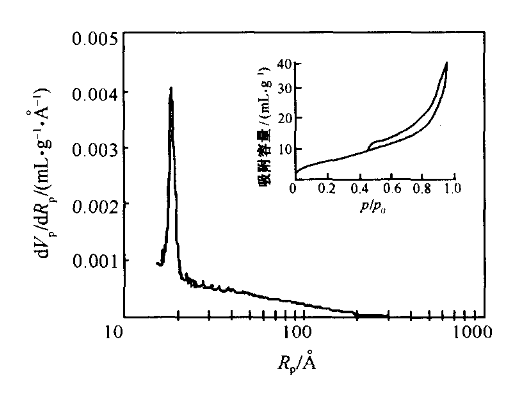


图2-13　原土的孔径分布和氮气吸附-脱附曲线

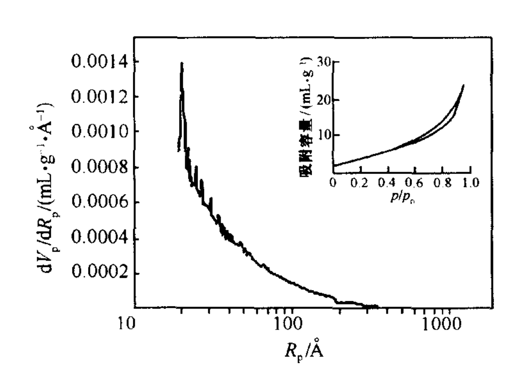


图2-14　100CTMAB有机膨润土的孔径分布和氮气的吸附-脱附曲线

采用了BET-N_2方法考察膨润土原土和有机膨润土系列样品的比表面积及孔径分布，分析数据见表2-15。从吸附等温线可看出，原土和各有机膨润土的氮气吸附曲线均表现为Ⅱ型吸附等温线，孔隙特征不明显，特别是有机膨润土。不同的是，原土有较明显的B型滞后回环，表明孔隙为近似平板的狭缝，与膨润土的实际层状结构吻合，而几种有机膨润土均没有明显回环，即孔隙特征不明

显。对有机膨润土来说，随着表面活性剂含量的增加，氮气分子与表面活性剂之间的亲和力并没有增强，因而难以像有机物一样“溶解”在其间，潜在吸附空间对氮气分子的吸附没有提高。

表 2-15　内蒙古膨润土和有机膨润土比表面积和孔容分析

样品	比表面积（多点 BET）/($m^2 \cdot g^{-1}$)	外比表面积（t-方法）/($m^2 \cdot g^{-1}$)	内比表面积（t-方法）/($m^2 \cdot g^{-1}$)	微孔体积 V/($mL \cdot g^{-1}$)	
				DR	BJH
原土	58.54	44.19	14.35	0.04	0.08
20CTMAB	17.46	17.46	0.00	0.01	0.05
40CTMAB	19.28	19.28	0.00	0.02	0.06
60CTMAB	12.06	12.06	0.00	0.01	0.04
80CTMAB	8.91	8.91	0.00	0.01	0.03
100CTMAB	4.86	4.86	0.00	0.00	0.02
120CTMAB	2.39	2.39	0.00	0.00	0.01
150CTMAB	2.57	2.57	0.00	0.00	0.00
180CTMAB	0.22	0.22	0.00	0.00	0.00
200CTMAB	0.21	0.21	0.00	0.00	0.00
300CTMAB	0.07	0.07	0.00	0.00	0.00
400CTMAB	0.11	0.11	0.00	0.00	0.00

2.2.4　表面分形特征

一般认为，吸附过程（或表面过程）是吸附质或反应物在固体（吸附剂、催化剂载体等）表面形成溶液的过程。固体表面的复杂程度对吸附作用有极大的影响，对吸附容量的影响是不能忽视的。传统研究固体表面吸附时常采用理想平面的近似方法（如 Langmuir、BET 等吸附理论就是基于这样的假设），显然这与固体表面的实际情况相去甚远，结果忽略掉表面的许多有用信息。分形是了解吸附剂性质和结构的一种新方法，分形维数可作为评价吸附剂性质的重要指标。

分形（fractal）的概念由 Mandelbort 首先于 20 世纪 70 年代初提出，它是指一类介于有序和无序、微观和宏观之间的中间状态，它的特征是外表往往是极其破碎、无规则和复杂的，而内部具有自相似性（self-similarity）或自仿射性（self-affinity）。一个较为通俗的定义是，其组成部分以某种方式与整体相似的形态。分形理论的基本观点是，维数的变化是可以连续的，处理的对象总是具有非均匀性和自相似性。在经典的欧几里得几何里，研究对象的维数只能是整数，线、面、体分别为一维、二维、三维，而以分形为对象的分形几何则认为，维数不一定是整数，也可以是分数，即分维（fractal dimension，D），欧氏几何中的

整维数仅是特例。分维是用于描述分形的定量参数。现在人们已经认识到必须把这类复杂的表面看作其维数介于 2～3 之间的客体，如果表面的复杂程度越高，即表面有越多和越精细复杂的凹凸、皱褶和缺陷，其分形数值越高，在极限情况下分形维数为 3。

分形几何的关键是确定维数 D，D 是固体表面和结构不规则性的定量尺度，表面不均匀主要来源于裂缝、缺陷、杂质和原子差异所造成的不规则性。根据固体表面的不规则性和粗糙性，D 在 2～3 之间，下限 2 对应理想的规则平滑表面，而上限 3 表示表面最大复杂性。

固体材料的表面形貌和孔隙的分形特性是通过分形维数 D 来表示，因而确定分维数是表征固体颗粒分形特征的定量化参数。确定分形维数的方法都是从研究对象本身所固有的自相似性出发，即从容量（N）和标量（ε）之间的幂函数关系，求该对象的分形维数 D。因此，分维数的测定是其应用于表面过程的重要实验基础。常用的测定方法有吸附法、孔隙分布法（如压汞法）、小角度 X 射线散射法、核磁共振法以及中子散射法、图像分析法等，在这些方法中，基于吸附等温线分析的吸附法是最重要和简单的一种，因为这种方法只需要一条完整的吸附等温线即可计算出吸附剂表面的分形维数，通常用氮气吸附等温线来计算[21]。通过吸附等温线的分形分析方法有基于多分子层吸附的 BET 法、基于单分子层吸附 Langmuir 法、基于吸附热力学的 Neimark 法（Neimark-Kiselev，NK 法）以及基于 Frenkel-Halsey-Hill 厚板吸附理论的 FHH 法。其中最为常用的是 NK 和 FHH 方法。本研究采用了 NK 和 FHH 方法。两种方法测定结果分别表示为 D_N和 D_F，取值范围为 $p/p_0>0.35$，具体数据见表 2-16、图 2-15。

表 2-16　膨润土及有机膨润土的分形维数

样　品	NK 方法		FHH 方法	
	分形维数 D_N	相关系数	分形维数 D_F	相关系数
原土	2.889	0.993	2.727	0.999
20CTMAB	2.876	0.981	2.580	0.999
40CTMAB	2.854	0.980	2.558	0.999
60CTMAB	2.875	0.980	2.538	0.999
80CTMAB	2.884	0.978	2.527	0.995
100CTMAB	2.897	0.996	2.498	0.997
120CTMAB	2.870	0.967	2.478	0.998
150CTMAB	2.836	0.962	2.391	0.999
180CTMAB	2.798	0.969	2.388	0.998
200CTMAB	2.637	0.939	2.133	0.998
300CTMAB	2.595	0.914	2.002	0.818
400CTMAB	2.612	0.918	2.125	0.792

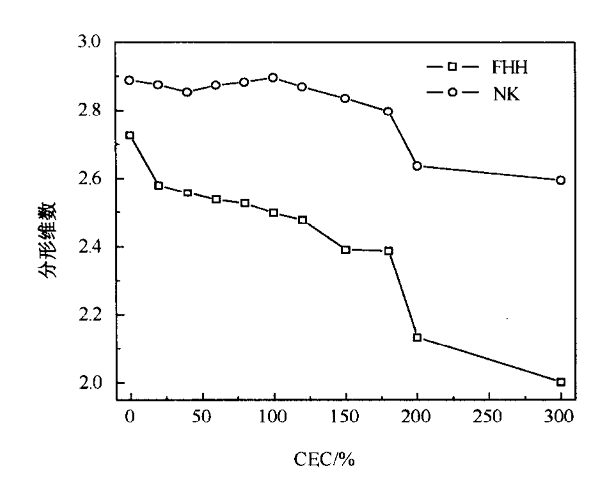


图 2-15　膨润土有机改性前后分形维数变化

如果用分形手段表征有机膨润土的结构性质，由于氮气分子并不能进入层间，其吸附过程只能发生在有机膨润土外表面上，所以其吸附等温线分形分析方法获得的只能是其外表面特征。考虑到可能存在与比表面积测定相同的问题，即吸附质在吸附剂中的容留可能会改变吸附剂结构及性质，进而导致测定结果存在偏差，所以本书仍然采用没有争议的 BET-N_2吸附等温线来确定有机膨润土分形维数，当然这种分析结果反映的只是其外表面特征，有机膨润土内表面的分形维数的考察还有待进一步研究。

我们曾用正己烷吸附等温线来进行有机膨润土的分形分析，由于正己烷不仅可以通过表面吸附作用附着在有机膨润土外表面，还可以通过其与层间域内烷基链的“相似相溶”机制“溶解”到层间表面活性剂长链组成的疏水性有机相中，所以这样获得的分形维数不仅含有外表面也含有层间域内分形特征。

从膨润土改性前后分形维数变化来看，无论是 NK 法还是 FHH 法，都表现为有机改性后表面分形维数降低，说明经过有机表面活性剂的改性，膨润土表面形貌变得平滑了，而有机膨润土系列样品中，虽然 NK 方法略有波动，但两种方法计算结果总体趋势是随着表面活性剂载量的提高，分形维数下降，表面形貌越来越平滑。从其变化趋势来看，随着表面活性剂增加，180CTMAB 之前的样品 D 值缓慢下降，180CTMAB 之后样品的 D 值则下降得较快。

2.2.5　FTIR 分析

傅里叶变换红外光谱（FTIR）是探测吸附态表面活性剂分子的结构、组成和存在微环境状态的有效手段。研究发现阳离子表面活性剂长链烷基中 CH_2 和

CH_3基团在红外吸收波段的频率、波宽、振幅和相对强度，对烷基链中有机分子、离子之间相互作用十分敏感[19]。Vaia 等[22]利用 FTIR 研究了烷基铵柱撑层状硅酸盐的层间柱撑离子的结构和相态，首次发现了层间域内存在一个从类固态（solid-like）到类液态（liquid-like）的宽范围的分子局域环境。

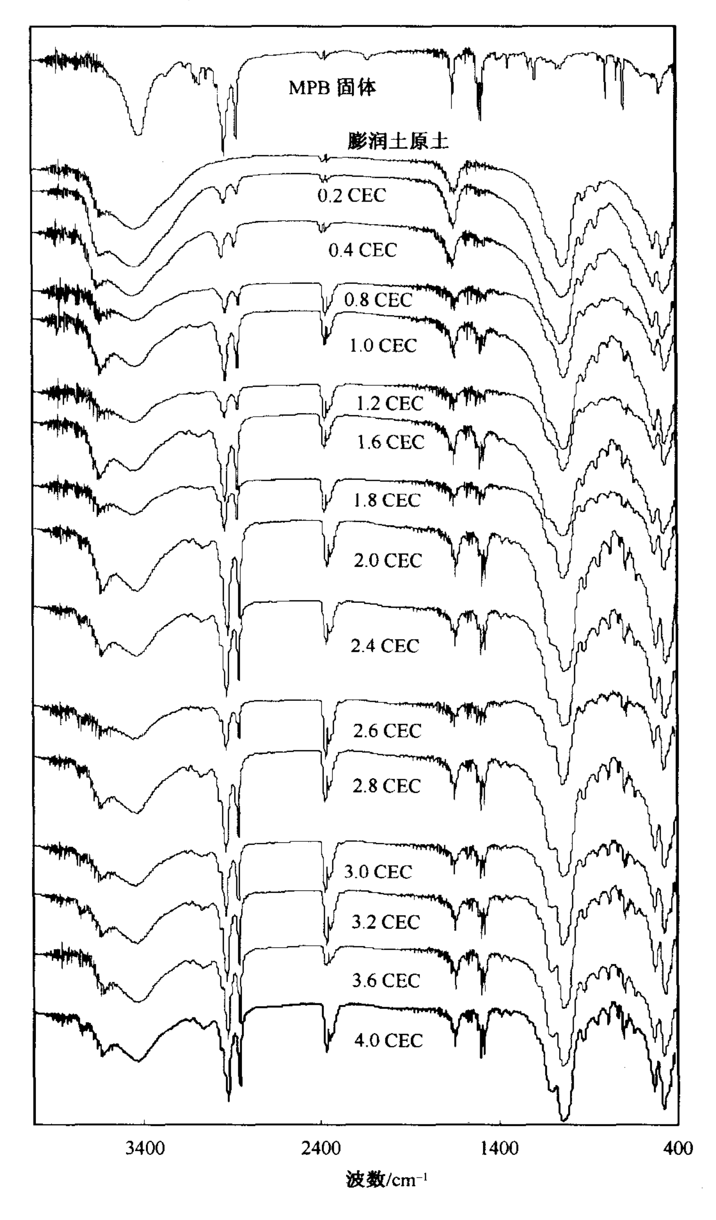


图 2-16　MPB-膨润土复合物的 FTIR 谱图

采用 FTIR 对膨润土原土、阳离子表面活性剂 MPB、0.2 CEC～4.0 CEC MPB 改性膨润土共 17 个样品进行分析（图 2-16），研究不同改性浓度下膨润土上吸附态 MPB 存在的微观环境。

对无机蒙脱石而言，来源于蒙脱石自身的吸收峰主要有 3620 cm^{-1}、3420 cm^{-1}、1093 cm^{-1}、1035 cm^{-1}、915 cm^{-1}、847 cm^{-1}、694 cm^{-1}、525 cm^{-1}、470 cm^{-1}等，各自归属见表 2-17。3620 cm^{-1}为蒙脱石 2∶1 结构单元内羟基伸缩振动，3420 cm^{-1}有较强的层间水分子羟基振动，表明样品有较多的层间水存在。阳离子表面活性剂 MPB 的 FTIR 吸收峰位及归属见表 2-18。

表 2-17　蒙脱石的 FTIR 吸收峰位及归属

吸收峰位/cm^{-1}	归　属
3621.7	蒙脱石结构内羟基伸缩振动
3432.8	层间水分子羟基伸缩振动
1637.3	层间水分子羟基弯曲振动
1114.7	Si—O 伸缩振动
1035.6	Si—O—Si 伸缩振动
918	Al—OH 弯曲振动
840.8	Mg—OH 弯曲振动
669.2	Si—O—Al 弯曲振动
520.7	Si—O—Mg 弯曲振动
466.7	Si—O—Fe 弯曲振动

表 2-18　MPB 主要 FTIR 吸收峰位及归属

固体结晶态 MPB/cm^{-1}	归　属
3411.5	水分子羟基伸缩振动
3087.5；3075.9；3056.7	吡啶环上 C—H 伸缩振动
3014.2；2990.1	N^+—CH_2中 C—H 不对称伸缩振动
2917.8	CH_2中 C—H 不对称伸缩振动
2852.2	CH_2中 C—H 对称伸缩振动
1637.3	水分子羟基弯曲振动
1498.4	N^+—CH_3中 C—H 对称弯曲振动
1486.9；1473.4	CH_2剪切振动
715.5	CH_2旋转振动

膨润土上吸附态 MPB 的 FTIR 谱图中与阳离子表面活性剂相关的吸收峰中最为显著的是位于～2918 cm^{-1}和～2850 cm^{-1}的吸收峰，前者归属于—CH_2基团中的 C—H 不对称伸缩振动[$\nu_{as(C-H)}$]，后者为—CH_2基团中的 C—H 对称伸缩振动[$\nu_{s(C-H)}$]。吡啶盐 MPB（结晶态）的—CH_2基团中的 C—H 伸缩振动分别位于

2918 cm^{-1}、2850 cm^{-1}处。MPB-膨润土复合物中，0.2 CEC的相应的峰位为2927 cm^{-1}和2856 cm^{-1}，且随着MPB浓度的增加，呈逐渐变化的趋势。从0.2 CEC开始，随着MPB浓度的增大，吸收峰向着低频方向漂移；到1.6 CEC～4.0 CEC样品又变得和结晶态MPB的吸收峰峰位一致（表2-19）。从吸附态MPB的FTIR谱图可得，在低吸附量（0.2 CEC）时MPB与膨润土底质之间的作用力较大；随着MPB负载量的增加，MPB与膨润土底质之间的作用力所占比例降低，而MPB中烷基链之间的作用力则增大；从1.6 CEC开始逐渐趋于结晶聚集状态。

表2-19 MPB有机膨润土亚甲基 ν_{as}和 ν_s的变化

样品	C—H不对称伸缩振动/cm^{-1}	C—H对称伸缩振动/cm^{-1}
0.2CEC	2927	2865
0.4CEC	2926	2854
0.8CEC	2924	2854
1.0CEC	2922	2850
1.2CEC	2922	2850
1.6CEC	2918	2850
1.8CEC	2918	2850
2.0CEC	2918	2850
2.4CEC	2918	2850
2.6CEC	2918	2850
2.8CEC	2918	2850
3.0CEC	2918	2850
3.2CEC	2918	2850
3.6CEC	2918	2850
4.0CEC	2918	2850
MPB(固态)	2918	2850

有机膨润土干态情况下烷基链上基团振动的FTIR研究已经有很多报道。用FTIR比较研究了湿态和干态有机膨润土（CTMAB-膨润土）中吸附态表面活性剂的存在状态。所谓的液态FTIR特征振动是指将所测定对象溶解于水中，配制成很稀的水溶液然后进行测定，反映的特征振动尽量排除了分子之间相互作用。而固态则是指测定样品为固体或是晶体，分子之间的距离相对要小得多，分子间相互作用力会影响部分基团的振动。所以，从某种程度上来说，FTIR反映出的似液态分子状态代表了被测物质分子间距离较大、堆垛密度低、排列无序、相互间分子作用力比较小，而似固态状态则代表分子间距较小、堆垛密度高、排列有序、相互间分子作用力较强烈。虽然有机蒙脱石的FTIR谱图中水分子振动十分

强烈，但是与有机物质相关的吸收峰中变化最为显著的位于～2918 cm^{-1}和～2850 cm^{-1}的吸收峰还是清晰可辨。与蒙脱石矿物相关的主要变化是位于1032 cm^{-1}的吸收峰，对应 Si—O—Si 伸缩振动。

从表 2-20 可以看出，CTMAB（结晶态）的—CH_2基团中的 C—H 伸缩振动分别位于 2918 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 处，CTMAB（水溶液）的振动分别在 2925 cm^{-1}和 2854 cm^{-1}处。有机膨润土中，20CTMAB 相应峰位为 2924 cm^{-1}和 2853 cm^{-1}，随着表面活性剂载量增加而逐渐变化。在较低表面活性剂载量的 20CTMAB 和 40CTMAB 样品中，表面活性剂的红外振动似乎更接近于溶液中 CTMAB 的红外振动，表现为似液态的性质。从 60CTMAB 开始，吸收峰变得和结晶态 CTMAB 的吸收峰峰位一致了，说明此时表面活性剂更接近于似固体状态。此结果与以往对固态有机膨润土的 FTIR 研究结果比较一致。虽然 FTIR 研究并不能定量地给出各个有机膨润土层间有机相“似固态”或“似液态”的程度，但是实验结果表明，水相条件并没有改变随着载量的提高层间有机相从“似液态”向着“似固态”变化的规律。

表 2-20　内蒙古膨润土及有机膨润土内基团振动变化

样 品	CTMAB/cm^{-1}		$NM\nu_{Si-O}/cm^{-1}$
	$\nu_{as(C-H)}$	$\nu_{s(C-H)}$	
CTMAB(液)	2925	2854	—
CTMAB(固)	2918	2850	—
原土	—	—	1032
20CTMAB	2924	2853	1035
40CTMAB	2920	2851	1036
60CTMAB	2919	2850	1035
80CTMAB	2918	2850	1033
100CTMAB	2919	2850	1032
120CTMAB	2918	2850	1034
140CTMAB	2919	2851	1033
160CTMAB	2918	2850	1032
180CTMAB	2918	2850	1032
200CTMAB	2918	2850	1032
300CTMAB	2919	2850	1031

2.2.6　SEM

对原土及各种有机膨润土颗粒（粒径为 120～150 μm）进行电镜扫描（SEM）分析，SEM 照片（放大 10 000 倍）见图 2-17。结果表明，膨润土原土颗粒结构紧密，表面平整，几乎看不到孔隙，这与文献［23］中结论一致。有机

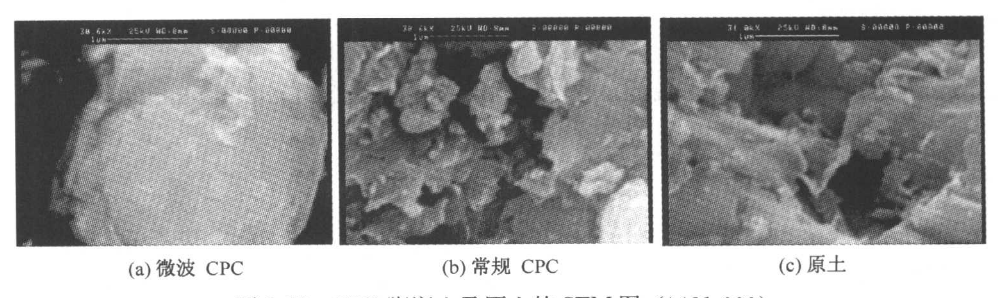
膨润土表面不均匀，孔隙较多，但孔隙密度（单位体积中孔的数目）先增大后减小，其顺序为 100CTMAB＜80CTMAB＜60CTMAB＜40CTMAB＜ 20CTMAB。

原土　　20CTMAB　　40CTMAB

60CTMAB　　80CTMAB　　100CTMAB

图 2-17　原土和有机膨润土的扫描电子显微镜照片（×10 000）

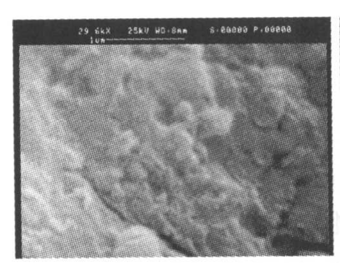
图 2-18 给出了微波法与常规法制备的有机膨润土及原土的扫描电镜图。由图 2-18 知，原土表面大部分为片状结构，放大31 000倍的电镜图显示，原土的孔道结构较宽，且孔道不深；经湿法有机化以后，表面特性发生明显变化，沟状结构大大增加，这也正是有机膨润土吸附性能显著改善的原因之一。



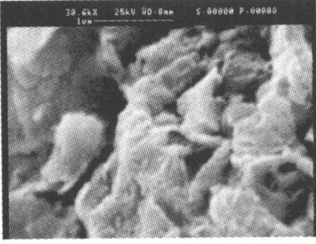
(a) 微波 CPC　　(b) 常规 CPC　　(c) 原土

图 2-18　CPC-膨润土及原土的 SEM 图（×31 000）

图 2-19 给出了微波法和常规法制备的临安双阳离子型有机膨润土及临安酸性白土的扫描电镜图。由图 2-19 知，以酸性白土为原料进行膨润土改性，表面形貌也发生了较大的变化，但与钙基原土有明显的区别。由于酸性白土是将原土经酸化处理后得到的改性膨润土，所以酸性白土的孔道结构比原土要多，在电镜照片上可以清晰地看到，酸性白土表面的沟状结构和突起部分都比图 2-18 中原土要多，而两种双阳离子有机膨润土的表面结构并没有 CPC-膨润土那么大的区别，都呈紧密的波纹状。



(a) 微波双阳离子有机膨润土



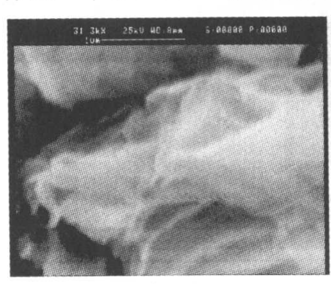
(b) 常规双阳离子有机膨润土



(c) 酸性白土

图 2-19　双阳离子有机膨润土及酸性白土的 SEM 图（×31 000）

图 2-20 为内蒙古离子有机 CPC-膨润土及原土的扫描电镜图。由图 2-20 知，内蒙古膨润土经湿法有机化改性以后，表面特性发生明显变化，沟状结构也大大增加。由于制备方法不同，微波法与常规法制备的有机膨润土在结构特性上存在着差异，表面特性也有差别。从膨润土扫描电镜照片可见，常规法合成的有机膨润土表面呈簇状分布，而微波法合成的有机土表面为片状结构。这是因为改性所用的表面活性剂与膨润土层间的金属阳离子均带有电荷，在微波场作用下发生离子交换时，会按照电磁场方向进行有序排列，而不像常规湿法那样在溶液中做杂乱无章的运动。表面活性剂中的长碳链不仅进入膨润土的层间，还有一部分暴露于膨润土表面，微波合成有机膨润土表面的有机质分布更均匀，更有利于以分配作用“萃取”水中的有机污染物。微波法制备的有机膨润土表面形貌并不像常规



(a) 微波 CPC-膨润土



(b) 常规 CPC-膨润土



(c) 原土

图 2-20　内蒙古 CPC-膨润土及原土的 SEM（×31 000）

土那样不规则，但表面覆盖了大量表面活性剂，微波 CPC-膨润土放大 31 000 倍的电镜图显示，还有许多表面活性剂呈团状分布在膨润土中，这都有利于吸附水中污染物。

微波辅助湿法制备有机膨润土的效果会因所用原料的不同而略有差别。由于钙基原土中的层间阳离子所带电荷数较多，结合得更紧密，所以钙基原土比酸性白土更适合使用微波法制备有机膨润土。在常规湿法工艺中，如果以钙基膨润土为原料，往往先要将钙基土改性成钠基或酸性膨润土，再进行有机化改性，而使用微波辅助工艺，只需将原料纯化，无需进行改性，可以大大简化操作步骤，还可以减少钠盐或无机酸的使用，在设备投资、操作运行等方面都具有实际意义。

2.2.7 AFM

为了进一步了解膨润土的表面形貌，应用原子力显微镜（AFM）对内蒙古膨润土原土和 CTMAB-膨润土系列样品进行了表面形貌分析。内蒙古膨润土原土和有机膨润土的二维形貌与三维形貌断面线性轮廓 AFM 图分别见图 2-21 和图 2-22。由于考察的对象是矿物颗粒外表面纳米级微观结构，所以并不需要观

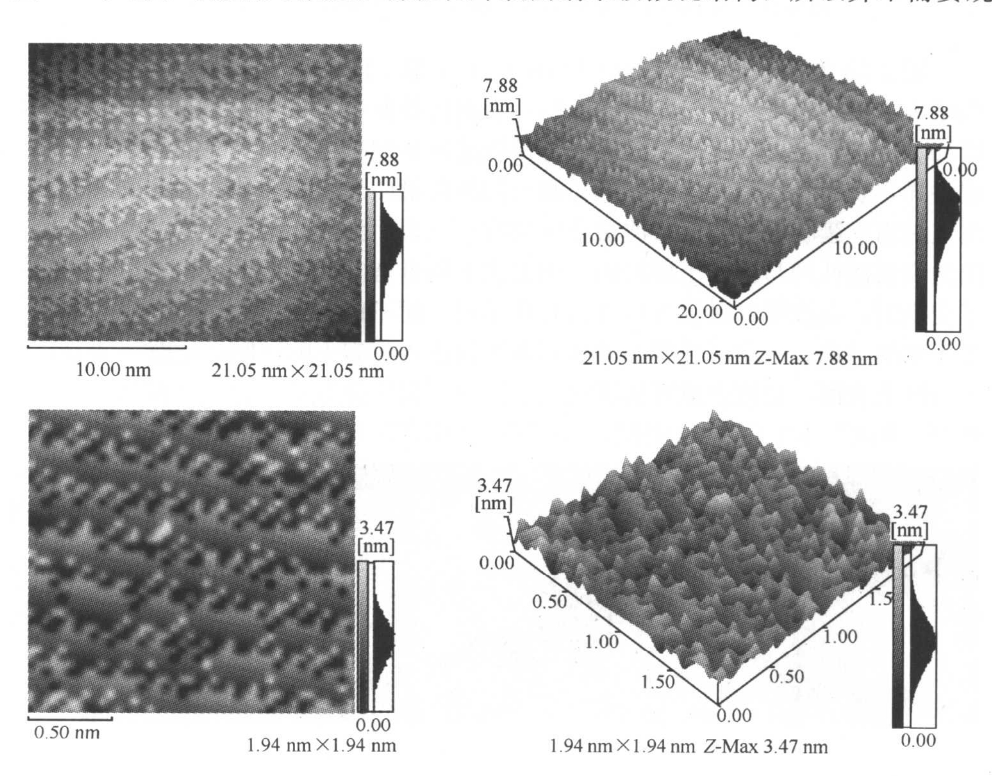
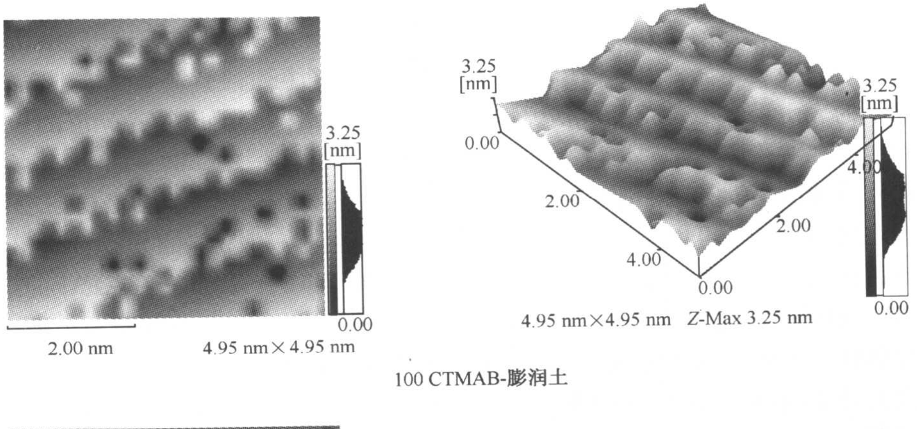
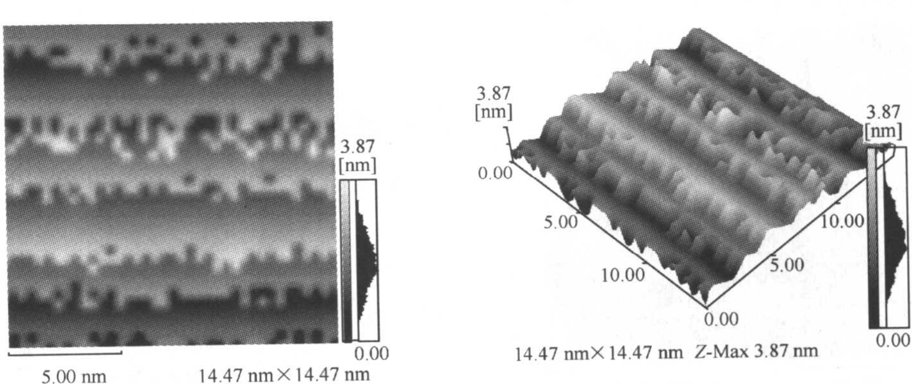


图 2-21　内蒙古膨润土原土的二维形貌与三维形貌断面线性轮廓 AFM 图

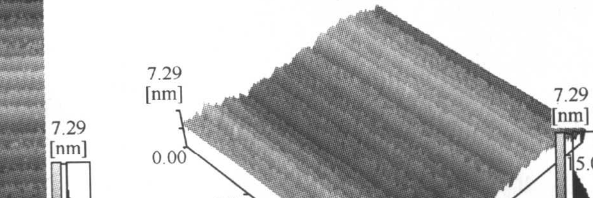
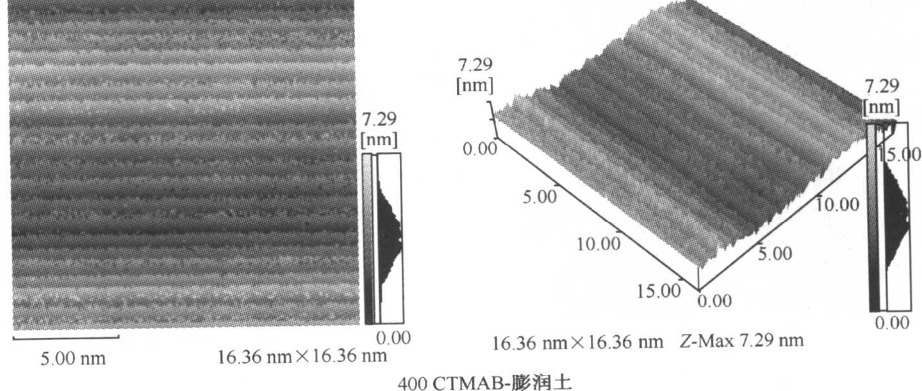
察单个片层的 001 表面，也不需要达到原子/分子级别的分辨水平。



100 CTMAB-膨润土



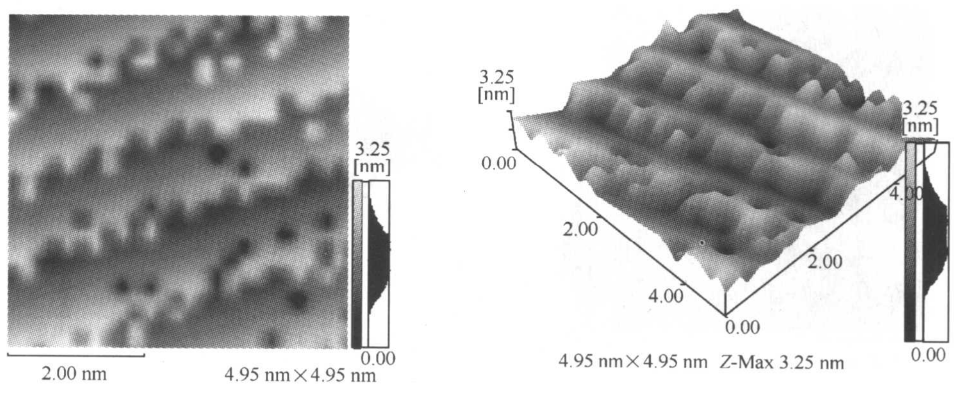
300 CTMAB-膨润土

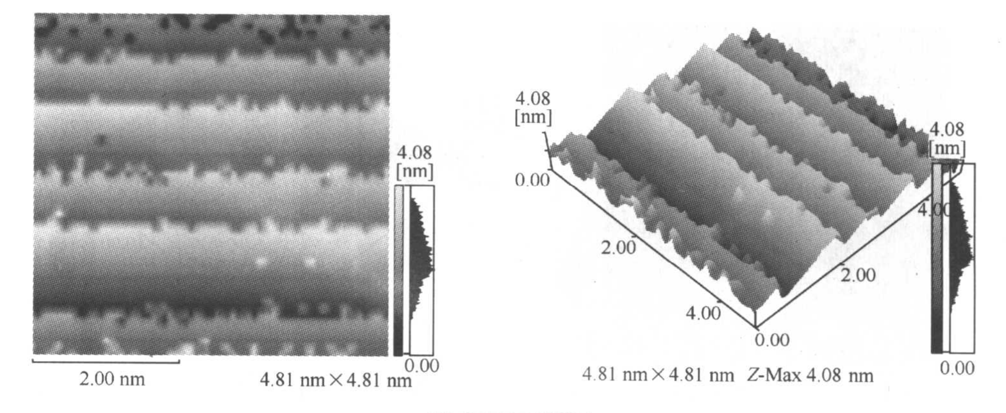
400 CTMAB-膨润土

图 2-22　有机膨润土二维形貌与三维形貌断面线性轮廓 AFM 图

从图 2-21 可以看出，膨润土原土的片层状结构非常清楚，矿物颗粒片层表面内缘则比较平坦光滑，而片层表面外缘呈现出台阶状断口，台阶状断口边缘呈现出大量极不规则的“孔洞”与“锯齿”，这可能是蒙脱石晶格破碎断裂所致。此种向内向外延伸都较深的锯齿结构使矿物颗粒表面粗糙度提高，极大地提高了膨润土的表面积。相对而言，有机膨润土的 AFM 图像表现出较为光滑的表面，虽然也存在“孔洞”与“锯齿”结构，但是明显少于内蒙古膨润土原土，锯齿向内向外延伸的也没有原土那么强烈。在放大了的不同有机膨润土样品的 AFM 影像图之间的比较也可以看出（图 2-23），表面活性剂负载量高的 400CTMAB-膨润土边缘的光滑平整程度要好于低负载量的 100CTMAB-膨润土。AFM 的结果与 BET 和表面分形结果基本一致，都显示出有机膨润土比未改性膨润土表面复杂性降低，比表面积也明显降低，且最高负载量表面活性剂样品表现出最为光滑规则的外表面和最低的比表面积。



100 CTMAB-膨润土



400 CTMAB-膨润土

图 2-23　有机膨润土二维形貌与三维形貌断面线性轮廓 AFM 图

2.2.8　热分析

有机膨润土的热稳定性对其应用方面（处理性能和回收再生利用）有着很大的影响。为进一步了解局域空间内有机离子的状态特征，用差示热-热重（DTA-TG）分析方法结合 DTG 方法研究了表面活性剂含量以及膨润土层间对表面活性剂和水的吸引力。

对于 CTMAB 晶体粉末样品来说，DTA 曲线中，从低温到高温过程中，有明显的五个热量变化的过程。具体表现为在 115.4 ℃和 257 ℃的吸热峰，211.7 ℃、325.5 ℃和 473.1 ℃放热峰。长链烷基季铵盐的热分解过程十分复杂。资料显示，通常在温度低于 300 ℃下，长链季铵盐已经开始分解，分解产物比较复杂。115.4℃处有一个吸热峰，但是没有明显的质量变化，可能是一种相态的转变，但也有资料认为是所吸附的水脱失原因。在 211.7 ℃处有一个明显的放热过程，由于 CTMAB 的熔点为 218 ℃，说明此温度下也发生了熔融的相转变，较为特殊的是此过程为一个放热过程。257 ℃出现一个吸热峰，根据 CTMAB 的闪点（flash point）为 244 ℃来看，此处的吸热峰对应的应该是有机物开始分解燃烧的区间。在 250～325 ℃温度区间内，伴随着强烈的放热反应过程，有机物的失重也非常剧烈。在 473.1 ℃的一个放热峰应该是分解残留物质的相转变过程或者是残留物质与环境气体发生氧化作用。

对于有机膨润土来说，每一条 DTA 曲线基本都存在七个热量变化的点，如图 2-24 所示，从低温到高温区，A－G 六条竖线分别对应着这七个出峰位置，每个出峰位置的温度见表 2-21。

表 2-21　DTA 曲线中出峰位置温度

样品	温度/℃						
	A 线	B 线	C 线	D 线	E 线	F 线	G 线
CTMAB	115.4	—	211.7	257.0	325.5	473.1	—
20CTMAB	96.2	—	197.2	—	325.8	382.8	702.4
40CTMAB	79.7	—	191.5	—	338.6	399.7	702.0
60CTMAB	82.7	—	176.9	—	341.48	404.3	703.7
80CTMAB	80.4	—	155.5	—	342.8	395.0	713.8
100CTMAB	75.6	—	142.1	—	346.5	395.3	725.0
120CTMAB	68.2	—	143.2		340.0	381.6	710.4
140CTMAB	65.9	—	146.2	284.8	340.6	388.1	716.9
160CTMAB	62.9	—	122.7/215.4	277.3	336.1	389.7	715.1
180CTMAB	65.5		123.1/202.9	2734.0	328.1	391.1	708.0
200CTMAB	68.1		113.7/198.0	270.0	325.6	395.9	711.4
300CTMAB	68.3	109.5	114.2/199.4	245.0	318.3	383.6	707.4
400CTMAB	70.0	111.8	122.6/210.5	243.2	320.7	402.5	707.5

注：“—”表示没有峰或无法区分。

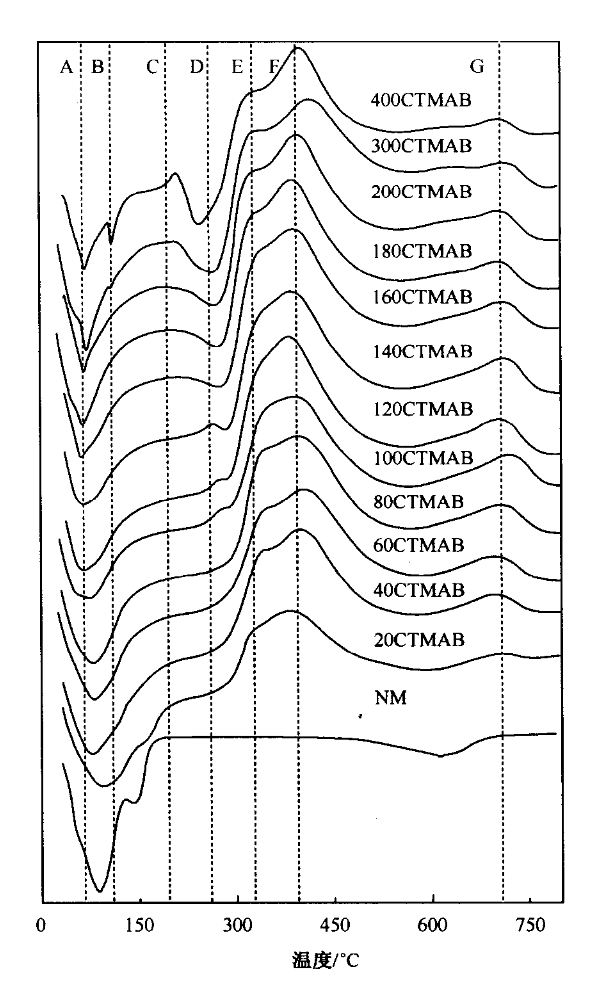


图 2-24　内蒙古膨润土与 CTMAB-膨润土 DTA 曲线

通过对有机膨润土样品从低载量到高载量的对比，在图 2-24 中的 A 线上可以看出，随着引入 CTMAB 的量逐渐增多，吸附水及层间水的逸出温度逐步下降，且趋势十分明显。从原土的 109.3 ℃下降到 4 倍 CEC 的 70 ℃左右。这是由于有机膨润土对水分子的吸附固定能力逐步减弱，有机膨润土表面疏水性增强的结果。

B 线上只有 300CTMAB-膨润土和 400CTMAB-膨润土两个样品有一个较明显的吸热峰，而其他样品则几乎没有表现。根据前面介绍，此处可能是晶体 CTMAB没有质量变化情况下的一种吸热相变。这反映出高载量情况下，CTMAB-膨润土中逐步表现出部分 CTMAB 晶体相的特征，这在中低载量有机

膨润土中没有发现，而且，除了此吸热峰外，其他 CTMAB 晶体都没有见到有此峰，表明并不是由游离态的 CTMAB 晶体引起的。

C 线上的放热过程主要是有机离子熔融过程，放热峰温度随着载量增加，表现出从高到低变化，到高载量时，放热峰变得宽缓，表明此时相态十分复杂。

D 线上的情况与 B 线上的类似，不同的是从 140CTMAB-膨润土样品开始出现 284.8 ℃的吸热谷，此处的吸热峰对应的应该是有机物开始分解燃烧的区间。随着载量的继续增大，此吸热谷的温度逐渐降低。最终与 CTMAB 晶体的吸热谷温度十分接近。

E 线上放热峰的温度变化趋势十分有趣，表现出一种往复变化。先从低载量样品的 325.8 ℃逐渐增大到 100CTMAB-膨润土的 346.5 ℃，然后又逐步回落到最高载量时的 320.7 ℃。这与晶态时 CTMAB 相应放热峰的温度非常接近。这种往复变化反映的具体过程不得而知，推测可能是由于结构的变化所导致。

F 线上放热峰温度的变化则更为特殊，总体表现为先升高，至 120CTMAB-膨润土处降低，然后又继续升高的趋势。

G 线上弱的放热峰应为有机碳残余物的燃烧氧化放热过程。温度变化杂乱，规律不明显。

有机膨润土系列样品 DTA 曲线变化可以反映出三个主要的信息：①高载量的有机膨润土与 CTMAB 晶体的热分析结果较为相近，而低-中载量的有机膨润土则与 CTMAB 晶体的性质相差较大；②温度的逐步变化反映了一种非晶体态与晶体态间的逐步转变；③随着载量的变化，复合物中表面活性剂热分解过程受膨润土的影响较大，对于不同的热过程影响不同。

图 2-25 为 CTMAB 和有机膨润土 TG 曲线。从图 2-25 中可以看到，CTMAB晶体粉末和有机膨润土系列样品在测定温区范围内均表现为两个主要失重台阶：第一失重台阶位于 100 ℃左右，主要为样品中孔隙水以及膨润土层间吸附水的逸出过程，从 20CTMAB-膨润土的 9.8%逐渐减少到 400CTMAB-膨润土的 2.6%；第二失重台阶位于 200～500 ℃，主要是有机质热分解过程，有机物含量最大是 400CTMAB-膨润土样品的 53.8%。样品失重的比例见表 2-22。

表 2-22　有机膨润土 TG 分析

样　品	第一失重台阶/%	第二失重台阶/%
CTMAB	11.0	89.0
20CTMAB	9.8	3.6
40CTMAB	9.0	6.3
60CTMAB	7.8	8.3
80CTMAB	6.7	12.4
100CTMAB	4.4	18.6
120CTMAB	4.2	20.5
140CTMAB	3.8	23.2
160CTMAB	3.8	26.7
180CTMAB	3.3	32.8
200CTMAB	3.1	36.1
300CTMAB	2.6	47.4
400CTMAB	2.6	53.8

热重分析定量地反映出有机膨润土含水量的变化情况和表面活性剂负载量。

可以看出，合成样品时添加的 CTMAB 越多，有机膨润土中有机物含量越多，而且，随着表面活性剂载量增加，水含量反而减少，反映出有机膨润土疏水性能的增强。第一失重台阶所代表的吸附水及自由水的量逐渐变小与 DTA 所反映出的结果是一致的，即有机膨润土表面疏水性逐渐增强。TG 曲线中可以方便地确定出水的含量。

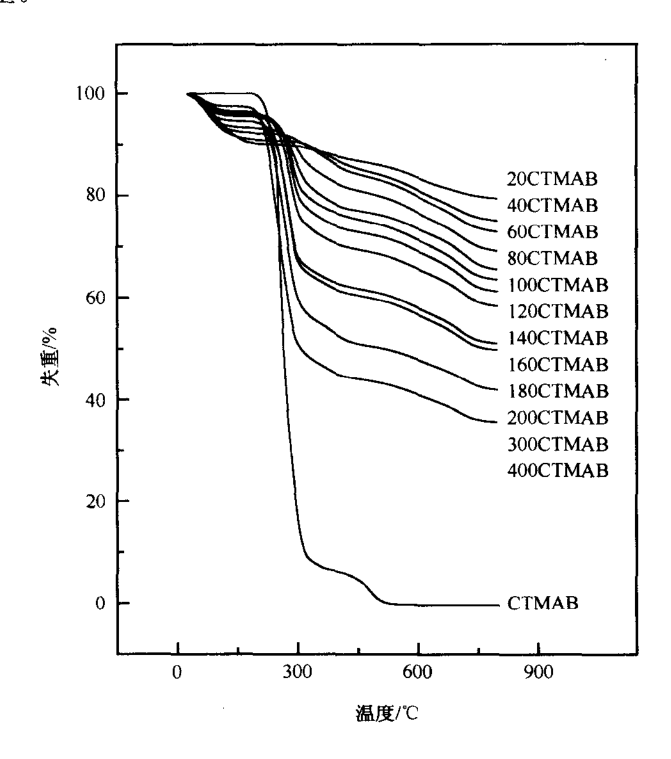


图 2-25　CTMAB 和有机膨润土 TG 曲线

DTG 曲线中峰面积大小直接代表了热变化过程中质量的损失量。60～90 ℃附近的失重峰是与水相关的质量变化过程，图 2-26 中可以看出，此峰的相对面积随着 CTMAB 载量的提高会逐步下降，对应于系列样品中水含量的下降，且出峰位置温度也逐渐下降。从 20CTMAB-膨润土的 93.0 ℃变化到 400CTMAB-膨润土的 65.8 ℃。对于 CTMAB 晶体粉末来说，主要有五个质量损失过程与有机质相关，分别对应于 232.9 ℃、254.5 ℃、262.3 ℃、288.3 ℃和 479.5 ℃五个峰。绝大多数（82.9%）的质量损失发生在 254.5～289.2 ℃温度区间的热分解过程。

当 CTMAB 进入到膨润土层间后，其分解过程发生了变化，此种变化直接的原因就是由于膨润土层间表面活性剂载量的提高。在有机膨润土中，低负载量

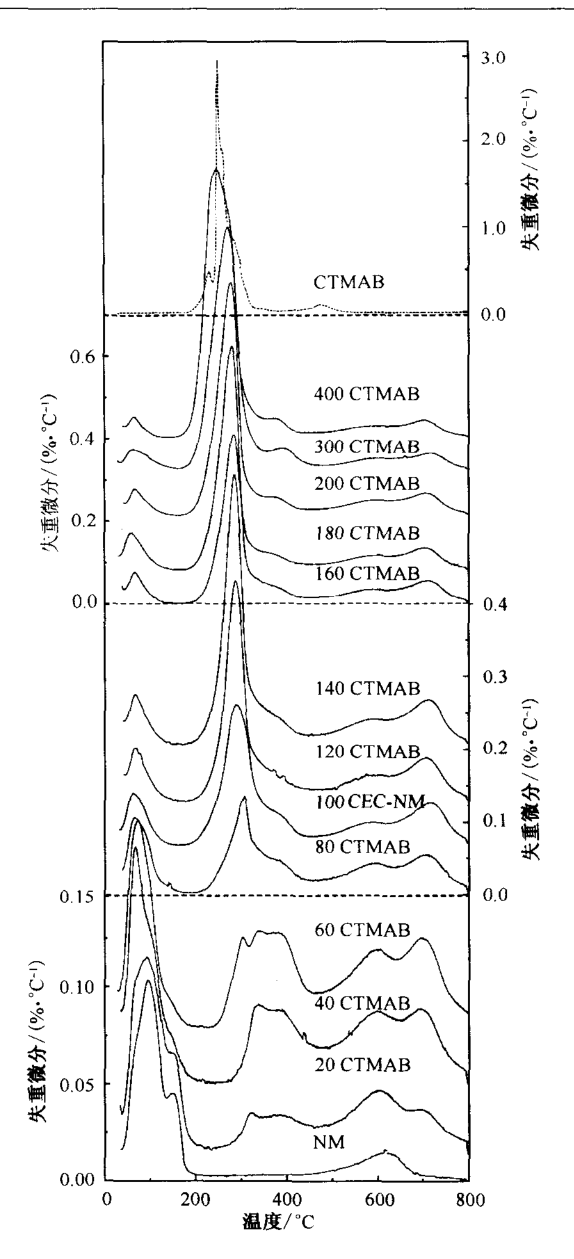


图 2-26　CTMAB、内蒙古膨润土以及 CTMAB-膨润土的 DTG 曲线

的 20～60CTMAB-膨润土样品，出现了 CTMAB 所没有的 300～400 ℃温度区间内失重峰，与有机质相关的失重过程主要发生在此区间，而 80CTMAB-膨润土以上的样品的主要失重过程却发生在 255 ℃左右。从 60CTMAB-膨润土样品开

始出现新的峰，位置为304.1℃，随着载量的增大，此峰面积逐渐增大，且出峰温度也逐渐下降，至400CTMAB-膨润土下降到246.2℃左右。

2.3 小 结

（1）建立了微波合成有机膨润土的新方法，比较研究了常规湿法和微波辅助制得有机膨润土的结构。膨润土与表面活性剂溶液混合后，在谐振腔式微波反应器中用微波辐照进行有机化改性，大大缩短合成所需时间（由2 h降至2 min），工艺简单，能耗降低，滤液可循环利用，消除了合成过程中的表面活性剂污染；制得的有机膨润土吸附材料质量稳定、外观均一、成本较低，吸附性能优于常规合成的有机膨润土，去除有机污染物的效果好，具有较大的饱和吸附量；负载的表面活性剂不易脱附。

（2）用XRD、有机碳含量、比表面积和孔容、FTIR、SEM、AFM、TG-DTG-DTA和表面分形等表征了有机膨润土的结构特征和表面微形貌。有机改性后膨润土的性质发生了很大变化，层间距变大、有机碳含量增大、比表面积和孔容变小，表面由亲水性逐渐变为疏水性；分形维数降低，表明经过表面活性剂的改性，膨润土表面形貌变得平滑、表面复杂性降低，与AFM和BET测定的结果一致。随着表面活性剂载量的增加，膨润土层间有机相从“似液态”向“似固态”变化；高载量的有机膨润土与表面活性剂晶体的热分析结果较为相近，而中低载量的有机膨润土则相差较大。随着载量的增加，吸附态表面活性剂从非晶体态逐渐转变为晶体态。

参 考 文 献

1 王晓蓉，吴顺年，李万山等. 有机黏土对污染环境修复的研究进展. 环境化学，1997，16(1)：1～13
2 朱利中，陈宝梁. 有机膨润土在废水处理中的应用及其进展. 环境科学进展，1998，6(3)：53～61
3 Jordan J W. Organophilic bentonite，Ⅰ. Swelling in organic liquids. J Phys Chem，1949，53：294～306
4 邓友军，马毅杰，温淑瑶. 有机黏土化学研究进展与展望. 地球科学进展，2000，15(2)：197～203
5 李济吾. 微波合成有机膨润土与吸附水中有机物的性能及机制. 浙江大学博士学位论文，2006
6 姜桂兰，张培萍. 膨润土加工与应用. 北京：化学工业出版社，2005
7 朱建喜. 有机膨润土对水中有机污染物吸附的构效关系. 浙江大学博士后出站研究工作报告，2005
8 王重，陈德芳. 有机膨润土的合成及应用综述. 辽宁化工，2000，29(1)：36～39
9 王重，李运康. 有机膨润土合成工艺及性能的研究. 西安交通大学学报，2000，34(8)：88～91
10 陈德芳，王重. 有机膨润土的性能与结构关系的研究. 西安交通大学学报，2000，34(8)：92～95
11 王重，陈德芳. 有机膨润土的研究. 贵州化工，1999，24(4)：9～11
12 赵国玺. 表面活性剂物理化学. 北京：北京大学出版社，1991
13 郭拥军，李富生，李林辉等. 水溶性疏水缔合聚合物在高岭石/水界面的吸附. 应用化学，2002，19(1)：26～29

14 Xu S, Sheng G, Boyd S A. Use of organoclays in pollution abatement. Advances in Agronomy, 1997, 59: 25～62
15 杨柳燕. 有机膨润土和微生物联合处理有机污染物的机制与应用. 北京：中国环境科学出版社，2004
16 Li Z, Roy S J, Bowman R S et al. Long-term chemical and biological stability of surfactant-modified zeolite. Environ Sci Technol, 1998, 32(17): 2628～2632
17 Xu S, Boyd S A. Cationic surfactant sorption to a vermiculite subsoil via hydrophobic bonding. Environ Sci Technol, 1995, 29: 312～320
18 朱建喜. $HDTMA^+$柱撑蒙脱石层间域内有机离子的排列、演化模式及结构变化. 中国科学院研究院博士学位论文，2003
19 朱建喜，何宏平，郭九皋等. 不同链长烷基季铵离子在蒙脱石层间域内排列方式的对比. 矿物学报，2003，23(3)：193～198
20 周公度. 无机结构化学. 北京：科学出版社，1984. 118～119
21 Tather M, Erdem-Senatalar A. Fractal dimension of zeolite surfaces by calculation. Chaos, Solitons & Fractals, 2001, 12(6): 1145～1155
22 Vaia R A, Teukolsky R K, Giannelis E P. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. Chem Mater, 1994, 6: 1017～1022
23 Farrell J, Reinhard M. Desorption of halogenated organics from model solids, sediments, and soil under unsaturated conditions. 1. Isotherms. Environ Sci Technol, 1994, 28(1): 53～62

第3章　水中有机膨润土的吸附性能、机制及规律

造成我国水污染严重的主要原因之一是缺少经济、高效吸附处理难降解有机废水的新材料及实用技术。由于特殊的纳米结构效应和良好的吸附特性，有机膨润土在有机废水吸附处理中有很好的应用前景。

根据改性所用表面活性剂种类，有机膨润土可分为单阳离子有机膨润土、双阳离子有机膨润土和阴-阳离子有机膨润土、阳-非离子有机膨润土 4 大类。有机膨润土吸附有机物的性能及机制与改性时所用原土的性质，表面活性剂种类、组成、浓度及有机物本身的性质等有关。近年来，人们比较多地研究了有机膨润土吸附水中有机物的特征、机制及规律，其中探讨最多的是单阳离子有机膨润土吸附水中非极性有机物[1~13]，也研究过双阳离子有机膨润土的吸附性能[14~19]，而对阴-阳离子有机膨润土的吸附特征[20~23]则研究较少。1993 年以来，我们成功合成了阴-阳离子有机膨润土、双阳离子有机膨润土、阳-非离子有机膨润土等新型吸附材料，深入系统探讨了各类有机膨润土的吸附性能、机制及规律，试图为开发新型高效有机膨润土吸附材料提供理论依据和技术支撑。

3.1　单阳离子有机膨润土

由单一季铵盐阳离子表面活性剂改性膨润土，即可制得单阳离子有机膨润土。Jordan[24,25]较早合成了单阳离子有机膨润土。根据季铵盐有机阳离子中烷基链的长短，单阳离子有机膨润土可分为短碳链有机膨润土和长碳链有机膨润土，它们往往具有不同的吸附性能和机制。

近年来，我们分别用溴化十二烷基三甲铵（DTMAB)、氯化十四烷基二甲基苄基铵（TPAC)、溴化十六烷基三甲铵（CTMAB)、溴化十六烷基吡啶（CPC）和溴化十八烷基三甲基铵（OTMAB）改性膨润土制得一系列单阳离子有机膨润土，并深入系统地研究了吸附处理水中有机物的性能、机制及影响因素等[5~13]。借助 X 衍射分析、比表面及微孔容积分析、有机碳分析、红外分析、电镜分析等手段，研究其吸附处理水中苯、甲苯、乙苯、苯胺、硝基苯、苯酚、对硝基苯酚、α-萘胺、β-萘胺、α-萘酚、萘、蒽、菲、芘的性能、机制及影响因素。研究表明，单阳离子有机膨润土吸附处理水中有机物的能力远高于原土，其去除率及饱和吸附容量与改性时所用季铵盐阳离子表面活性剂的种类、碳链长度

及添加量有关，还与膨润土的性质（如阳离子交换容量）及有机物本身的性质（如极性、辛醇-水分配系数）有关。一般来说，单阳离子有机膨润土的层间距和对有机物的吸附能力与改性时所用表面活性剂碳链长度呈正相关。

3.1.1 有机膨润土吸附水中有机物的性能

试验了DTMAB-膨润土、TPAC-膨润土、CTMAB-膨润土、CPC-膨润土、OTMAB-膨润土去除水中苯酚、对硝基苯酚、硝基苯、苯胺、α-萘胺、β-萘胺、α-萘酚、苯、甲苯、乙苯、菲、蒽、萘、芘的效果及影响因素。

1. pH

在实验的pH范围内（pH＝3～12），有机膨润土吸附处理非极性、弱极性有机物的去除率基本不变，一般选pH＝8。但pH对水中苯酚（图3-1）及对硝基苯酚等有机物的去除效率有较大的影响，见表3-1。

表3-1 pH对有机膨润土吸附对硝基苯酚的去除率影响

pH	去除率/%		pH	去除率/%	
	CTMAB-膨润土	CPC-膨润土		CTMAB-膨润土	CPC-膨润土
2	58.6	—	8	86.0	85.6
3	64.0	59.9	9	87.0	85.6
4	74.4	74.7	10	—	84.9
5	78.4	75.7	11	—	86.3
6	82.9	79.1	12	—	86.6
7	85.3	83.6			

图3-1表明，pH＝3～10时，CTMAB-膨润土吸附处理水中苯酚的效果基本相同，去除率为67%～72%；pH＝11时，去除率为86%；pH＝12时，去除率增至98%。若用CPC-膨润土处理苯酚，pH＝3～9时，去除率基本一致；pH＝10时，去除率为81.8%；pH＝11～12时，去除率达100%。显然水中苯酚的去除率与其存在状态有关，当pH ＞ pK_a时，水中苯酚的去除率较高。对于对硝基苯酚而言，其pK_a＝7.16，当pH ＜ 7.16时，对硝基苯酚主要以 HO—⟨⟩—NO_2 形式存在；当pH ＞7.16时，则以 $^-$O—⟨⟩—NO_2 形式存在。故当pH＞7时，有机膨润

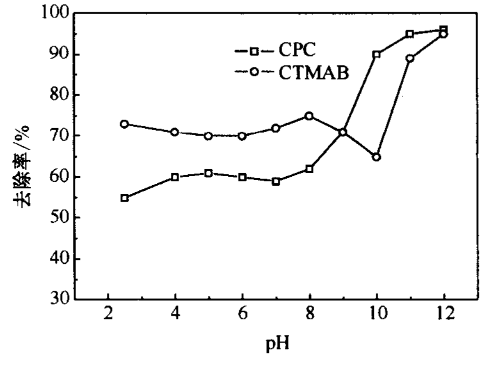


图3-1 pH对水中苯酚去除率的影响
（苯酚10 mg·L^{-1}，温度25℃）

土去除水中对硝基苯酚的效率较高。

2. 振荡时间

有机膨润土吸附水中有机物很快达到平衡，吸附速度比原土快得多，在30 min内就达到平衡。在实验中一般选择振荡时间为30～60 min。

3. 有机膨润土用量

随着有机膨润土用量的增加，水中有机物的去除率逐渐增大。表3-2给出了有机膨润土用量对吸附处理对硝基苯酚的影响。但考虑实际应用，选每25mL溶液投加0.5 g有机膨润土。

表 3-2　有机膨润土用量对水中对硝基苯酚去除效率的影响

用土量/g		0.10	0.25	0.50	1.00	1.50	2.00
对硝基苯酚去除率/%	5% CTMAB-膨润土	41.9	66.2	83.8	91.7	94.4	95.0
	5% CPC-膨润土	37.7	57.4	86.5	94.3	96.6	98.1

4. 改性时所用表面活性剂的性质及浓度

有机膨润土对水中有机物的去除率均大于原土，其去除率与改性时所用表面活性剂的浓度成正相关（表3-3～表3-5）。

表 3-3　CTMAB浓度对有机膨润土去除水中有机物效率的影响

CTMAB浓度		原土	1%	2%	3%	4%	5%	6%	7%
有机物去除率/%	α-萘胺	28.1	84.6	87.6	93.2	96.2	96.2	96.2	96.3
	β-萘胺	10.4	79.1	89.3	92.6	95.7	96.1	96.1	95.7
	α-萘酚	—	34.8	68.0	88.9	94.3	94.3	95.9	96.4
	甲　苯	—	42.9	53.5	64.4	65.5	64.9	—	—
	硝基苯	10.8	13.8	18.8	25.4	44.2	47.5	50.9	49.4
	苯　胺	4.52	13.3	18.3	28.4	34.9	40.9	46.5	46.1
	苯　酚	—	—	12.7	47.0	61.0	59.0	—	61.2

表 3-4　表面活性剂的浓度及种类对有机膨润土去除水中多环芳烃效率的影响

表面活性剂浓度及种类	多环芳烃去除率/%			
	菲	蒽	萘	芘
原 土	7.5	15.2	24.6	34.3
0.5%CTMAB-膨润土	73.2	82.2	78.5	74.3
1.0%CTMAB-膨润土	88.8	88.7	89.6	86.6
2.0%CTMAB-膨润土	92.4	94.3	95.3	90.9

续表

表面活性剂浓度及种类	多环芳烃去除率/%			
	菲	蒽	萘	芘
2.5%CTMAB-膨润土	92.5	95.5	95.5	91.5
3.0%CTMAB-膨润土	92.6	95.3	95.2	91.5
4.0%CTMAB-膨润土	93.1	95.2	95.6	91.5
5.0%CTMAB-膨润土	93.1	95.4	95.7	91.5
6.0%CTMAB-膨润土	93.3	95.5	93.9	86.9
2.5%DTMAB-膨润土	91.2	93.8	94.2	89.3
2.5%TPAC-膨润土	91.7	94.9	95.1	89.6
2.5%OTMAB-膨润土	92.5	96.5	95.6	91.1

表 3-5　有机膨润土及原土对水中有机物的去除率

土样	有机物去除率/%				
	苯酚	苯胺	硝基苯	α-萘酚	对硝基苯酚
原土	8.01	4.52	10.8	28.1	—
20CTMAB	14.5	16.2	24.3	63.9	5.02
40CTMAB	26.6	28.3	44.7	80.3	14.0
60CTMAB	37.7	39.0	46.8	88.9	60.3
80CTMAB	61.4	46.5	50.9	95.3	95.7
100CTMAB	59.5	46.1	49.4	95.6	96.3
80DTMAB	48.8	40.8	68.1	84.0	88.9
80OTMAB	77.3	50.1	56.7	96.4	98.8

但当加入的表面活性剂量接近原土的阳离子交换容量时，去除率不随表面活性剂加入量的增大而增大。例如，一系列 CTMAB-膨润土对有机物的去除率大小为 100CTMAB≈80CTMAB＞60CTMAB＞40CTMAB＞20CTMAB-膨润土。当改性所用的表面活性剂的浓度相同时，有机膨润土对水中有机物的去除率随改性时所用表面活性剂碳链的增长而增大，即 80OTMAB＞80CTMAB＞80DTMAB-膨润土。同一有机膨润土（如 CTMAB-膨润土）对有机物的去除率为 α-萘胺、β-萘胺、α-萘酚＞对硝基苯酚＞甲苯＞苯酚＞硝基苯＞苯胺，即去除率还与有机物本身的性质有关。

3.1.2　有机膨润土吸附水中有机物的机制

1. 等温吸附曲线

绘制了原土及一系列有机膨润土对苯酚、对硝基苯酚、α-萘酚、α-萘胺、β-萘胺、苯胺、硝基苯、苯、甲苯、乙苯、菲、蒽、萘、芘等有机物的等温吸附曲线，结果见图 3-2～图 3-10。

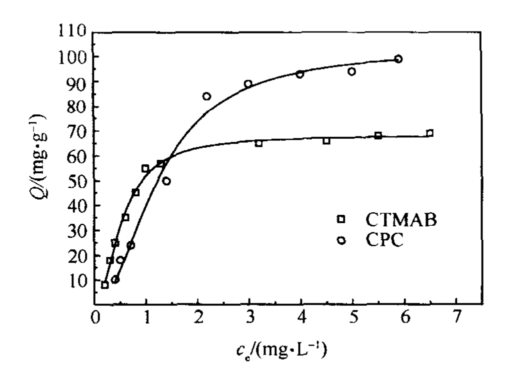


图 3-2　有机膨润土对苯酚的等温吸附曲线

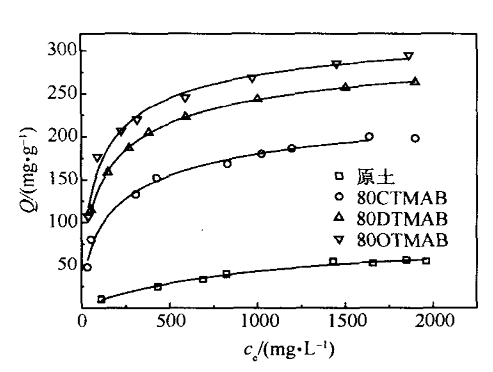


图 3-3　α-萘胺的等温吸附曲线

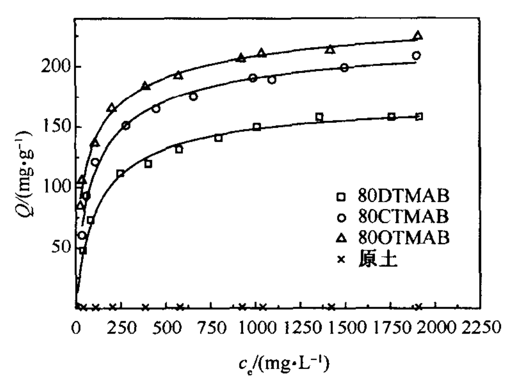


图 3-4　β-萘酚的等温吸附曲线

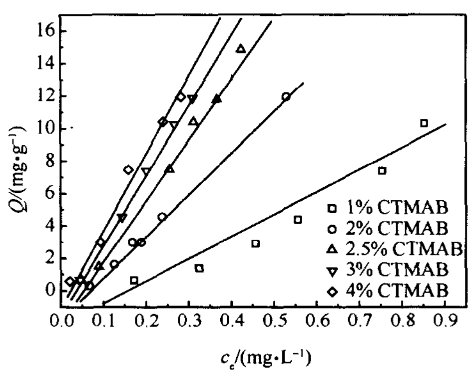


图 3-5　不同浓度 CTMAB-膨润土对菲的等温吸附曲线

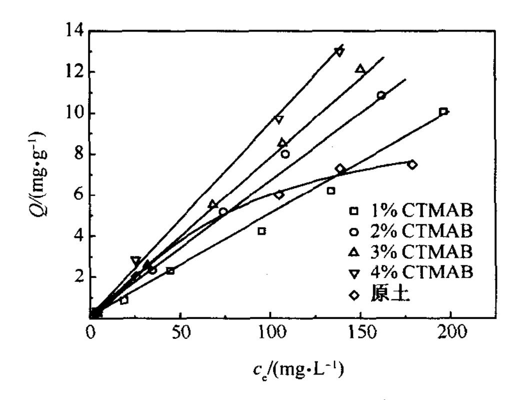


图 3-6　不同浓度 CTMAB-膨润土对甲苯的等温吸附曲线

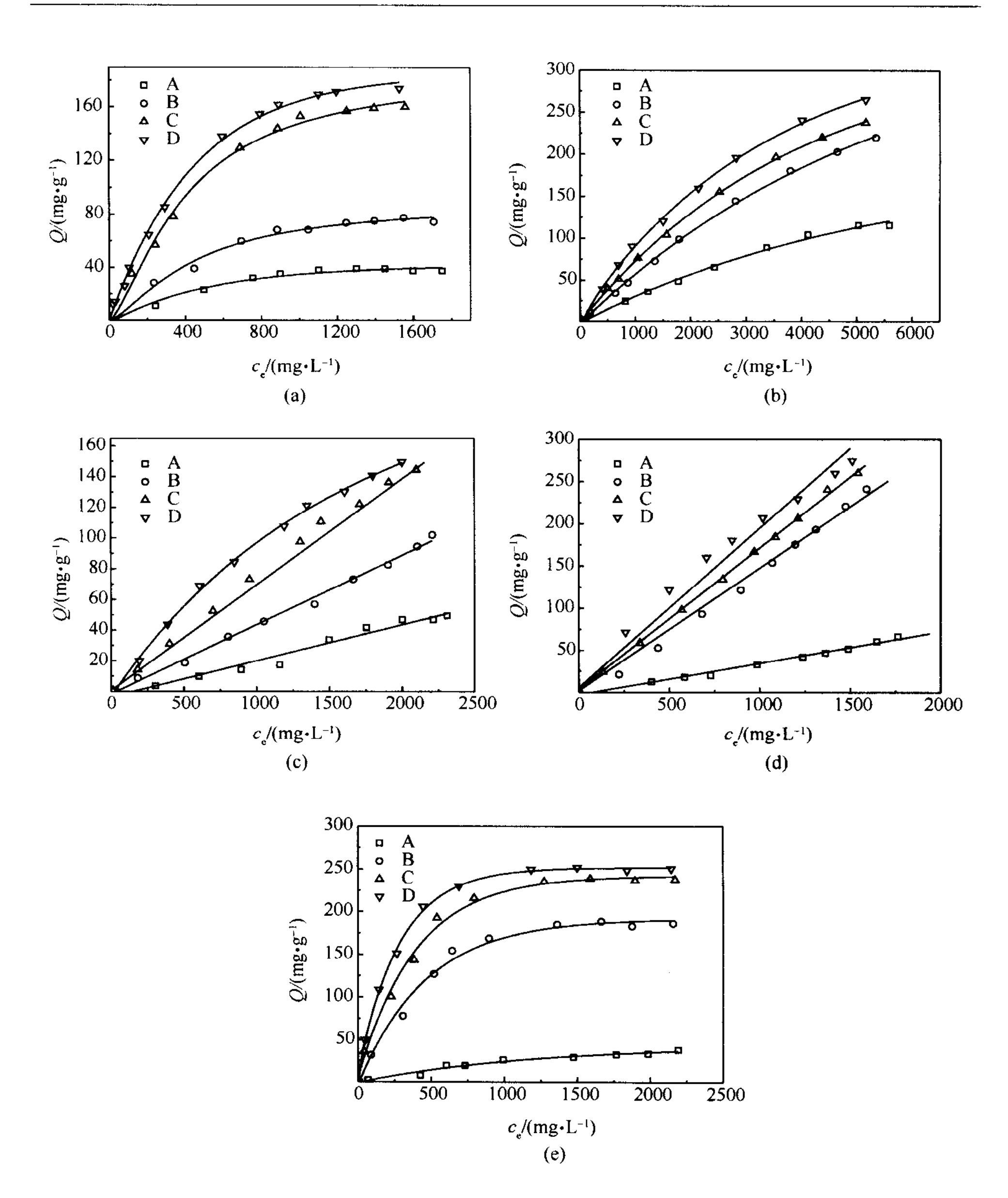


图 3-7　有机膨润土对苯酚（a）、对硝基苯酚（b）、苯胺（c）、硝基苯（d）、α-萘胺（e）的等温吸附曲线

A. 原土　B. 80 DTMAB-膨润土　C. 80CTMAB-膨润土　D. 80OTMAB-膨润土

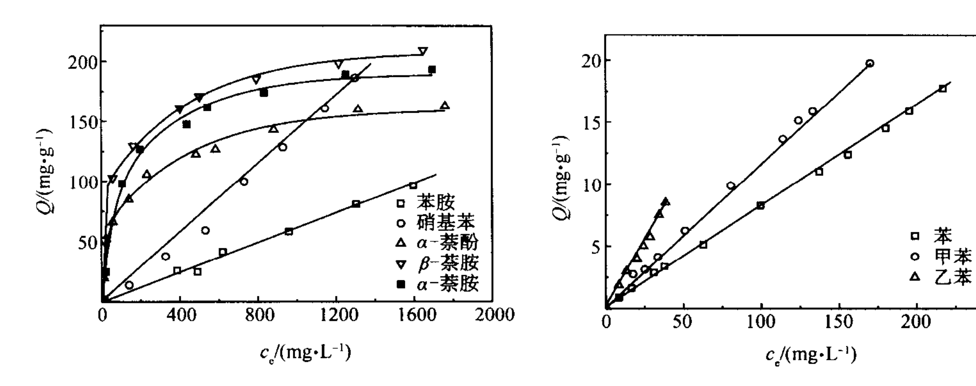


图 3-8 有机物在 CTMAB-膨润土上的等温吸附曲线

图 3-9 4%CTMAB-膨润土去除水中苯、甲苯、乙苯等温吸附曲线

(a) 菲

(b) 蒽

(c) 萘

(d) 芘

图 3-10 有机膨润土对多环芳烃的等温吸附曲线

A. 2.5%DTMAB-膨润土 B. 2.5%TPAC-膨润土 C. 2.5%CTMAB-膨润土 D. 2.5%OTMAB-膨润土

结果表明：①有机膨润土对水中苯酚、对硝基苯酚、α-萘酚、α-萘胺、β-萘胺等强极性有机物的等温吸附曲线呈非线性，主要表现为表面吸附和特殊作用（specific interaction）；有机膨润土对水中苯、甲苯、乙苯、菲、蒽、萘、芘等非极性及弱极性有机物的等温吸附曲线呈线性，主要表现为分配作用；有机膨润土对苯胺、硝基苯等弱极性及中等极性有机物的等温吸附曲线基本呈线性，主要表现为分配作用，同时也有表面吸附作用。②有机膨润土对有机物的吸附作用机制及吸附容量与表面活性剂种类及浓度有关，即阳离子表面活性剂的碳链越长，对有机物的吸附作用越强；阳离子表面活性剂碳链长度相同时，其吸附特性与表面活性剂种类及改性所用浓度有关。如图 3-6 所示，CTMAB-膨润土去除水中甲苯的等温吸附曲线呈线性，其斜率随改性时所用表面活性剂浓度增大而增大。

有机膨润土对水中有机物的吸附（sorption）机制与改性时所用阳离子表面活性剂的种类、性质及有机物本身的性质有关。用短碳链阳离子改性的有机膨润土对非极性有机物呈非线性吸附、强的溶质吸收、竞争吸附、吸附热较大，即为表面吸附作用（adsorption），适合低浓度有机废水的深度处理，而用较长碳链阳离子改性的有机膨润土对非极性有机物呈线性吸附、弱的溶质吸收、非竞争吸附、吸附热较小，即有机物在有机膨润土长碳链疏水介质中分配作用（partition）的结果[26]。Smith 等[27]研究了 10 种不同碳链长度的季铵盐阳离子改性膨润土吸附水中四氯化碳的性能。结果表明，短碳链的四甲基、三甲基苄基、三乙基铵改性制得的有机膨润土，对水中四氯化碳的吸附为强溶质吸收，等温吸附曲线呈非线性，而用十二烷基二甲基、十二烷基三甲基、十四烷基三甲基、十六烷基三甲基、十六烷基苄基二甲基铵改性的有机膨润土，对水中四氯化碳的吸附表现出弱溶质吸收、非竞争吸附、等温吸附曲线呈线性。这两类有机膨润土具有不同的吸附机制，短碳链季铵盐在膨润土表面创造了相对刚性、非极性的表面，表现出以表面吸附为主，而长碳链季铵盐在膨润土表面通过柔软的烷基链的聚集，创造了有机分配介质。

2. 分配系数

有机膨润土对多环芳烃的分配作用大小常用分配系数（K_d）来表示，K_d为

$$K_d = Q/c_e \tag{3-1}$$

式中：c_e为有机物在水中的平衡浓度（$\mu g \cdot mL^{-1}$）；Q 为有机物在有机膨润土上的吸附量（$\mu g \cdot g^{-1}$）。分配系数（K_d）可用有机碳含量（f_{oc}）来标化，即

$$K_{oc} = K_d / f_{oc} \tag{3-2}$$

式中：K_{oc}为用有机碳标化的分配系数。多环芳烃在有机膨润土上的 K_d、K_{oc}见表 3-6。由表可见，分配系数（K_d）与有机膨润土中的有机碳含量成正比，而用有机碳标化的分配系数（K_{oc}）基本为一常数（表 3-7）。由表 3-7 比较萘、菲、

蒽、芘在膨润土上的 K_{oc} 与在土壤上的 K_{oc} 可得，有机膨润土上由表面活性剂形成的有机质对多环芳烃的吸附能力比土壤上的有机质强 15.0～23.9 倍，这使有机膨润土有望应用于土壤及地下水有机污染修复。

表 3-6 多环芳烃在膨润土上的分配系数

多环芳烃	有机膨润土	K_d/(mL·g^{-1})	K_{oc}/(mL·g^{-1})
菲	1.0%CTMAB	1.148×10^4	1.927×10^5
	2.0%CTMAB	2.693×10^4	2.491×10^5
	2.5%CTMAB	3.759×10^4	2.981×10^5
	3.0%CTMAB	4.041×10^4	2.741×10^5
	4.0%CTMAB	4.502×10^4	2.775×10^5
	2.5%DTMAB	2.359×10^4	2.308×10^5
	2.5%TPAC	3.514×10^4	3.011×10^5
	2.5%OTMAB	4.342×10^4	2.731×10^5
蒽	2.5%DTMAB	2.381×10^4	2.330×10^5
	2.5%TPAC	2.493×10^4	2.136×10^5
	2.5%CTMAB	2.654×10^4	2.105×10^5
	2.5%OTMAB	2.942×10^4	1.851×10^5
萘	2.5%CTMAB	1.958×10^3	1.916×10^4
	2.5%TPAC	2.532×10^3	2.170×10^4
	2.5%CTMAB	3.236×10^3	2.560×10^4
	2.5%OTMAB	3.726×10^3	2.343×10^4
芘	2.5%CTMAB	3.830×10^3	3.747×10^4
	2.5%TPAC	5.641×10^3	4.834×10^4
	2.5%CTMAB	7.533×10^3	5.974×10^4
	2.5%OTMAB	9.2×10^3	5.786×10^4

表 3-7 多环芳烃在膨润土和土壤上的分配系数(K_{oc})比较

多环芳烃	K_{oc}/(mL·g^{-1})		
	有机膨润土	土壤	有机膨润土/土壤
萘	2.247×10^4	0.94×10^3	23.9
菲	2.621×10^5	1.4×10^4	18.7
蒽	2.106×10^5	1.4×10^4	15.0
芘	5.085×10^4	2.5×10^3	20.3

多环芳烃在膨润土上的吸附行为参数 K_{oc} 与化合物本身的性质（如 K_{ow}、S）有关，$\lg K_{oc}$、$\lg K_{ow}$，$\lg K_{oc}$、$\lg S$ 之间的关系为

$$\lg K_{oc} = 0.8717\lg K_{ow} + 1.4869 \quad (n = 4, r = 0.996) \tag{3-3}$$

$$\lg K_{oc} = -2.2145\lg S + 5.5045 \quad (n = 4, r = 0.860) \tag{3-4}$$

因此，可以根据 K_{ow}、S 来估计多环芳烃在水/有机膨润土上的吸附行为，并结合有机膨润土本身的性质（有机碳含量），就可以估算有机膨润土对多环芳烃的去除率和吸附量，进而指导有机膨润土在废水处理和污染环境修复中的应用。

3. 有机物本身的性质

有机膨润土对水中有机物的去除性能及作用机制与有机物本身的性质有关。其中有机物的辛醇-水分配系数是影响有机膨润土吸附有机物性能及机制的一个重要因素。例如，表 3-8 中，苯、甲苯、乙苯的 K_{ow} 大小顺序为乙苯＞甲苯＞苯，它们在有机膨润土中的分配作用大小顺序与其一致（图 3-9），即有机膨润土对乙苯的分配作用最大，等温吸附曲线的斜率最大。

表 3-8 有机物的辛醇-水分配系数 K_{ow} 及溶解度 S

有机物	K_{ow}	$S/(\mu g \cdot mL^{-1})$	有机物	K_{ow}	$S/(\mu g \cdot mL^{-1})$
苯　酚	29	8.2	苯	140	0.072
对硝基苯酚	81	1.6	甲苯	540	0.045
α-萘酚	501	866	乙苯	1400	0.015
α-萘胺			蒽	28 184	0.045
β-萘胺			菲	28 184	1.00
苯胺	7.9	3.6	芘	5248	3.93
硝基苯	71	0.2	萘	1862	31.7

3.2 双阳离子有机膨润土

双阳离子有机膨润土是用两种长、短不一样的季铵盐表面活性剂或一种含有两个阳离子头的表面活性剂改性膨润土而制得，这类有机膨润土具有独特的吸附性能及机制。

我们[17~19]制备了一系列短碳链阳离子表面活性剂（如 TMAB）与长碳链阳离子表面活性剂（DTMAB、TPAC、CTMAB、OTMAB）按一定配比混合改性的双阳离子有机膨润土，比较研究了双阳离子有机膨润土与单阳离子有机膨润土及原土吸附去除水中对硝基苯酚、苯酚、苯胺和菲的性能，并定量描述了表面吸附和分配作用对有机膨润土吸附有机污染物的相对贡献率。

3.2.1 双阳离子有机膨润土吸附水中有机物的性能

比较研究了一系列不同组成和配比的双阳离子有机膨润土及原土吸附去除水中对硝基苯酚、苯酚、苯胺、菲的效率。由表 3-9 可见，双阳离子有机膨润土对苯酚、对硝基苯酚、苯胺的去除率远大于原土，并随改性时双阳离子中长碳链阳离子表面活性剂加入量的增加而增大，如 40TMAB/60DTMAB > 40TMAB/40DTMAB > 40TMAB/ 20DTMAB > 40TMAB，这些变化趋势与双阳离子有机膨润土的层间距和有机碳的变化趋势基本一致。同一双阳离子有机膨润土对有机物的吸附处理效果还与有机物本身的性质有关，如对 4 种有机物的去除率大小为菲>对硝基苯酚>苯酚>苯胺。

表 3-9 不同的双阳离子有机膨润土去除水中有机物的效率（单位:%）

土 样	对硝基苯酚去除率	苯 酚去除率	苯 胺去除率	土 样	菲去除率
原土	46.79	2.62	—	原土	7.5
40TMAB	81.04	11.65	15.28	40TMAB	81.32
40DTMAB	87.62	32.54	16.84	60CTMAB	97.87
40TMAB/20DTMAB	81.24	17.32	7.44	40TMAB/20CTMAB	96.21
40TMAB/40DTMAB	92.84	32.90	15.9	40TMAB/40CTMAB	97.60
40TMAB/60DTMAB	98.45	42.81	16.40	40TMAB/60CTMAB	97.84
40TMAB/20TPAC	94.20	32.54	11.69	40TMAB/60OTMAB	97.90
40TMAB/20CTMAB	87.04	28.30	13.71	20TMAB/40CTMAB	97.77
40TMAB/20OTMAB	96.52	38.45	15.50	60TMAB/40CTMAB	97.90

3.2.2 双阳离子有机膨润土吸附水中有机物的机制

1. 等温吸附曲线

绘制了 8 种单阳离子或双阳离子有机膨润土对水中对硝基苯酚、苯酚和苯胺的等温吸附曲线（图 3-11，图 3-12）。等温吸附曲线呈非线性，其回归方程既满足 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附式，也满足对数方程。对数方程的回归数据见表 3-10。

图 3-11　对硝基苯酚（a）、苯酚（b）、苯胺（c）的等温吸附曲线

A. 原土　B. 40TMAB　C. 40TMAB/40DTMAB　D. 40DTMAB

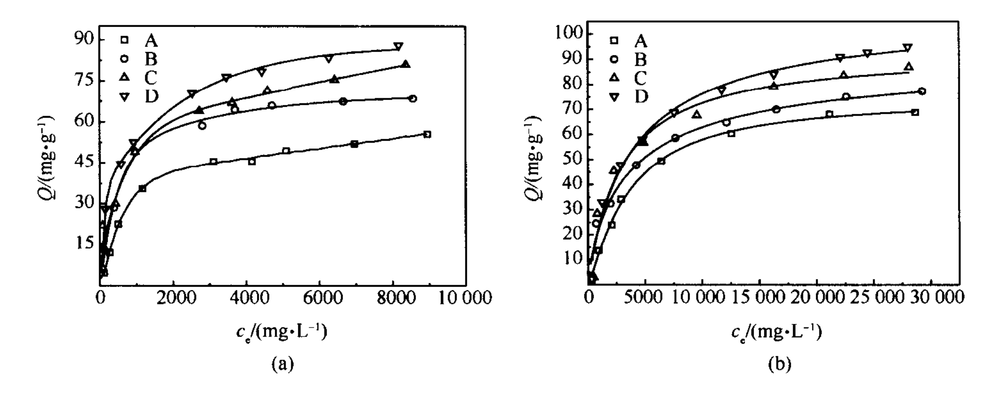


图 3-12　对硝基苯酚（a）、苯酚（b）的等温吸附曲线

A. 40TMAB/20DTMAB　B. 40TMAB/20TPAC　C. 40TMAB/40CTMAB　D. 40TMAB/20OTMAB

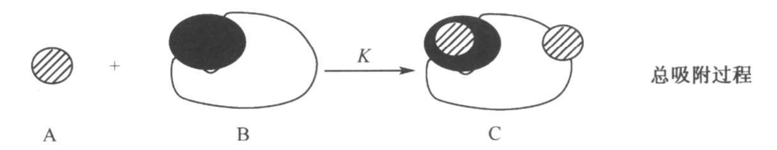
表 3-10 双阳离子有机膨润土吸附有机物的等温吸附曲线的回归数据

有机化合物	土 样	回归方程[$Q/(mg \cdot g^{-1})$, $c_e/(mg \cdot L^{-1})$]	相关系数
对硝基苯酚	原土	$Q=3.372\ln c_e+1.936$	0.774
	40TMAB	$Q=11.36\ln c_e-58.51$	0.984
	40DTMAB	$Q=33.95\ln c_e-153.5$	0.976
	40TMAB/20DTMAB	$Q=11.43\ln c_e-47.73$	0.978
	40TMAB/40DTMAB	$Q=23.91\ln c_e-89.90$	0.984
	40TMAB/60DTMAB	$Q=34.44\ln c_e-114.9$	0.971
	40TMAB/20TPAC	$Q=13.71\ln c_e-51.28$	0.989
	40TMAB/20CTMAB	$Q=16.64\ln c_e-68.99$	0.997
	40TMAB/20OTMAB	$Q=16.25\ln c_e-58.45$	0.992
苯酚	原土	$Q=5.136\ln c_e-32.93$	0.922
	40TMAB	$Q=13.22\ln c_e-69.07$	0.987
	40DTMAB	$Q=28.76\ln c_e-161.3$	0.989
	40TMAB/20DTMAB	$Q=17.95\ln c_e-107.4$	0.974
	40TMAB/40DTMAB	$Q=22.72\ln c_e-120.1$	0.990
	40TMAB/60DTMAB	$Q=26.29\ln c_e-146.3$	0.985
	40TMAB/20TPAC	$Q=16.13\ln c_e-86.32$	0.983
	40TMAB/20CTMAB	$Q=18.17\ln c_e-95.96$	0.994
	40TMAB/20OTMAB	$Q=20.79\ln c_e-116.6$	0.966
苯胺	原土	$Q=8.300\ln c_e-49.99$	0.932
	40TMAB	$Q=13.80\ln c_e-78.40$	0.978
	40DTMAB	$Q=40.32\ln c_e-238.6$	0.942
	40TMAB/20DTMAB	$Q=19.86\ln c_e-116.4$	0.944
	40TMAB/40DTMAB	$Q=35.12\ln c_e-198.9$	0.951
	40TMAB/60DTMAB	$Q=40.12\ln c_e-233.6$	0.944
	40TMAB/20TPAC	$Q=27.57\ln c_e-166.3$	0.939
	40TMAB/20CTMAB	$Q=30.84\ln c_e-179.7$	0.950
	40TMAB/20OTMAB	$Q=22.69\ln c_e-128.8$	0.963

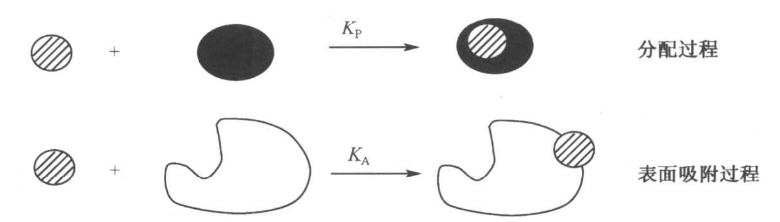
结果表明：①双阳离子有机膨润土对水中对硝基苯酚的吸附量大于原土和单一短碳链有机膨润土；在低浓度时大于单一长碳链有机膨润土，而在高浓度时小于单一长碳链有机膨润土。②双阳离子有机膨润土对水中有机物的吸附量随长碳链阳离子表面活性剂加入量的增加而增大，即 40TMAB/60DTMAB ＞ 40TMAB/40DTMAB ＞ 40TMAB/20DTMAB ＞ 40TMAB。③当改性时加入的双阳离子表面活性剂配比一定时，双阳离子有机膨润土对有机物的吸附量随改性时长碳链阳离子表面活性剂碳链的增长而增大，即 40TMAB/20OTMAB ＞ 40TMAB/20CTMAB ＞ 40TMAB/20TPAC ＞ 40TMAB/20DTMAB。

2. 分配作用和表面吸附对吸附作用的贡献率

双阳离子有机膨润土中既有长碳链季铵盐，又有短碳链季铵盐，对水中有机物的吸附机制是表面吸附作用和分配作用共同作用的结果，其中表面吸附主要由短碳链表面活性剂创造的刚性表面所产生的，而分配作用主要由长碳链表面活性剂创造的柔性表面所产生的。因此有机污染物在双阳离子有机膨润土上的吸附过程可表示如下：



式中：A 为水中有机物分子；B 为水中的有机膨润土，其中黑块为有机膨润土中的有机质相，其他为表面相；C 为有机膨润土吸附（sorption）了有机物 A 后的状态。有机物分子 A 有些“溶解”于有机质中，有些被吸附在有机膨润土的表面上，K 为吸附参数。吸附过程可分解成分配作用和表面吸附两个独立过程：



为弄清这两种作用在双阳离子有机膨润土吸附水中有机物时所起的作用，我们应用数学模拟法[16,18]，首次定量描述了表面吸附 Q_A 和分配作用 Q_P 的相对贡献率。具体过程如下：可把双阳离子有机膨润土对有机物的总吸附量定义为

$$Q_T = Q_P + Q_A \tag{3-5}$$

等温吸附曲线的回归方程如下：

$$Q_T = a\ln c_e + b \tag{3-6}$$

根据分配理论可以得到

$$K_d = Q_P/c_e \tag{3-7}$$

$$K_d = K_{oc} \cdot f_{oc} \tag{3-8}$$

式中：Q_T 为总的吸附量；Q_P 为分配作用所产生的吸附量；Q_A 为表面吸附作用所产生的吸附量；c_e 为有机物的平衡浓度；K_d 为分配系数；K_{oc} 为有机碳标化过的分配系数；f_{oc} 为双阳离子有机膨润土中有机碳含量；a、b 为常数。根据式(3-5)～式(3-8)可得，分配作用和表面吸附作用对总吸附量的贡献率为

$$Q_P = K_{oc} \cdot f_{oc} \cdot c_e \tag{3-9}$$

$$Q_A = a\ln c_e + b - K_{oc} \cdot f_{oc} \cdot c_e \tag{3-10}$$

若将有机膨润土的有机碳含量、K_{oc}值和 a 与 b 的经验常数代入式(3-9)、式(3-10)中，即可得到分配作用和表面吸附作用贡献量的浓度方程(表 3-11)。对表中表面吸附贡献量的浓度方程(Q_A)作图，并进行二次回归，回归方程很好地满足 Langmuir 等温吸附式，回归数据见表 3-11。

以 40TMAB/60DTMAB 和 40TMAB/20OTMAB 两种土样吸附水中苯酚为例，以模拟的 Q_P和 Q_A方程为基础，阐述总吸附量(Q_T)、表面吸附贡献量(Q_A)和分配作用贡献量(Q_P)随浓度变化的相对大小(图 3-13)，图中 c_0为分配作用和表面吸附对总吸附量贡献率相同时有机物的平衡浓度，即 $Q_P = Q_A$时的平衡浓度。

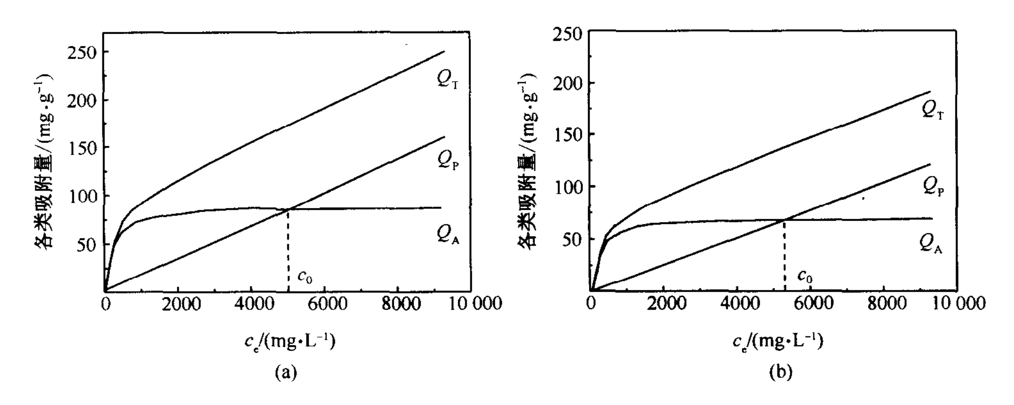


图 3-13　表面吸附(Q_A)和分配作用(Q_P)对 40TMAB/60DTMAB(a)和 40TMAB/20OTMAB(b)吸附苯酚的相对贡献

由图 3-13 可得：①双阳离子有机膨润土对有机物的吸附中分配作用随浓度呈直线变化，而表面吸附呈曲线变化，且满足 Langmuir 方程。②在有机物浓度较低，即 $c_e < c_0$时，表面吸附作用(Q_A)大于分配作用(Q_P)；在有机物浓度较高，即 $c_e > c_0$时，分配作用(Q_P)大于表面吸附作用(Q_A)。③c_0是一个反映吸附特征的参数，其值的大小与有机膨润土的性质、组成及有机物本身的性质有关。例如，双阳离子有机膨润土(a)40TMAB/60DTMAB 对苯酚吸附的 c_0 比(b)40TMAB/20OTMAB 小，即 $c_{0(a)} < c_{0(b)}$，这刚好与它们的有机碳含量相反。

以模拟的 Q_P 和 Q_A 方程为基础，以 40TMAB/60DTMAB、40TMAB/20OTMAB 两种双阳离子有机膨润土吸附水中对硝基苯酚为例，进一步讨论表面吸附与分配作用贡献量随浓度的变化速率，也就是 Q_P和 Q_A 分别对浓度 c_e求一阶微分，即 dQ_P/dc_e和 dQ_A/dc_e，见图 3-14。c_1为当 $dQ_P/dc_e = dQ_A/dc_e$时有机物的平衡浓度。

由图 3-14 可得：①分配作用随浓度的变化速率 dQ_P/dc_e为一常数，而表面吸附

表 3-11　表面吸附和分配作用对双阳离子有机膨润土吸附作用的相对贡献

有机化合物	土样	分配作用(Q_P)贡献量/($\mu g \cdot g^{-1}$)	表面吸附(Q_A)贡献量/($\mu g \cdot g^{-1}$)	模拟 Q_A 的 Langmuir 方程	相关系数
对硝基苯酚	原土	$Q_P=0.020c_e$	$Q_A=3372\ln c_e+1936-0.020c_e$	$1/Q_A=2.566/c_e+0.017$	0.803
	40TMAB	$Q_P=0.782c_e$	$Q_A=11\ 360\ln c_e-58\ 510-0.782c_e$	$1/Q_A=62.71/c_e+0.016$	0.836
	40DTMAB	$Q_P=3.362c_e$	$Q_A=33\ 950\ln c_e-153\ 500-3.362c_e$	$1/Q_A=6.489/c_e+0.007$	0.979
	40TMAB/20DTMAB	$Q_P=2.243c_e$	$Q_A=11\ 430\ln c_e-47\ 730-2.243c_e$	$1/Q_A=13.594/c_e+0.026$	0.904
	40TMAB/40DTMAB	$Q_P=3.390c_e$	$Q_A=23\ 910\ln c_e-89\ 900-3.390c_e$	$1/Q_A=3.752/c_e+0.010$	0.988
	40TMAB/60DTMAB	$Q_P=4.317c_e$	$Q_A=34\ 440\ln c_e-114\ 900-4.317c_e$	$1/Q_A=2.079/c_e+0.006$	0.992
	40TMAB/20TPAC	$Q_P=2.900c_e$	$Q_A=13\ 710\ln c_e-51\ 280-2.900c_e$	$1/Q_A=15.92/c_e+0.018$	0.889
	40TMAB/20CTMAB	$Q_P=3.074c_e$	$Q_A=16\ 640\ln c_e-68\ 993-3.074c_e$	$1/Q_A=8.935/c_e+0.017$	0.926
	40TMAB/20OTMAB	$Q_P=3.229c_e$	$Q_A=16\ 250\ln c_e-58\ 450-3.229c_e$	$1/Q_A=7.419/c_e+0.016$	0.933
苯酚	原土	$Q_P=0.008c_e$	$Q_A=51\ 36\ln c_e-32\ 930-0.008c_e$	$1/Q_A=536.6/c_e+0.028$	0.737
	40TMAB	$Q_P=0.317c_e$	$Q_A=13\ 220\ln c_e-69\ 070-0.317c_e$	$1/Q_A=38.43/c_e+0.0166$	0.952
	40DTMAB	$Q_P=1.364c_e$	$Q_A=28\ 760\ln c_e-161\ 300-1.364c_e$	$1/Q_A=23.26/c_e+0.009$	0.966
	40TMAB/20DTMAB	$Q_P=0.910c_e$	$Q_A=17\ 950\ln c_e-107\ 400-0.910c_e$	$1/Q_A=88.69/c_e+0.012$	0.800
	40TMAB/40DTMAB	$Q_P=1.375c_e$	$Q_A=22\ 720\ln c_e-120\ 100-1.375c_e$	$1/Q_A=17.50/c_e+0.012$	0.989
	40TMAB/60DTMAB	$Q_P=1.752c_e$	$Q_A=26\ 290\ln c_e-146\ 300-1.752c_e$	$1/Q_A=20.62/c_e+0.011$	0.971
	40TMAB/20TPAC	$Q_P=1.176c_e$	$Q_A=16\ 130\ln c_e-86\ 320-1.176c_e$	$1/Q_A=25.67/c_e+0.018$	0.970
	40TMAB/20CTMAB	$Q_P=1.247c_e$	$Q_A=18\ 170\ln c_e-95\ 960-1.247c_e$	$1/Q_A=21.13/c_e+0.016$	0.980
	40TMAB/20OTMAB	$Q_P=1.310c_e$	$Q_A=20\ 790\ln c_e-116\ 600-1.310c_e$	$1/Q_A=27.64/c_e+0.014$	0.972
苯胺	原土	$Q_P=0.003c_e$	$Q_A=8300\ln c_e-49\ 990-0.003c_e$	$1/Q_A=124.9/c_e+0.024$	0.979
	40TMAB	$Q_P=0.109c_e$	$Q_A=13\ 800\ln c_e-78\ 400-0.109c_e$	$1/Q_A=57.38/c_e+0.014$	0.964
	40DTMAB	$Q_P=0.471c_e$	$Q_A=40\ 310\ln c_e-238\ 600-0.471c_e$	$1/Q_A=22.86/c_e+0.005$	0.979
	40TMAB/20DTMAB	$Q_P=0.314c_e$	$Q_A=19\ 860\ln c_e-116\ 400-0.314c_e$	$1/Q_A=45.21/c_e+0.011$	0.972
	40TMAB/40DTMAB	$Q_P=0.475c_e$	$Q_A=35\ 120\ln c_e-198\ 900-0.475c_e$	$1/Q_A=21.72/c_e+0.006$	0.967
	40TMAB/60DTMAB	$Q_P=0.604c_e$	$Q_A=40\ 120\ln c_e-233\ 600-0.604c_e$	$1/Q_A=20.61/c_e+0.0054$	0.980
	40TMAB/20TPAC	$Q_P=0.406c_e$	$Q_A=27\ 570\ln c_e-166\ 300-0.406c_e$	$1/Q_A=38.15/c_e+0.008$	0.973
	40TMAB/20CTMAB	$Q_P=0.430c_e$	$Q_A=30\ 840\ln c_e-179\ 700-0.430c_e$	$1/Q_A=27.40/c_e+0.007$	0.978
	40TMAB/20OTMAB	$Q_P=0.452c_e$	$Q_A=22\ 690\ln c_e-128\ 800-0.452c_e$	$1/Q_A=31.15/c_e+0.010$	0.983

随浓度的变化速率 dQ_A/dc_e 值是浓度的减函数，即随浓度的增大变化趋势减小。②dQ_P/dc_e 和 dQ_A/dc_e 均大于零，说明 Q_P 和 Q_A 是浓度的增函数。③当 $c_e < c_1$ 时，$dQ_A/dc_e > dQ_P/dc_e > 0$，说明 Q_A 随浓度的增加值大于 Q_P 的增加值，从而也证明了表面吸附为强溶质吸收的本质；当 $c_e > c_1$ 时，$dQ_P/dc_e > dQ_A/dc_e > 0$，意味着 Q_P 值随浓度的增大速率大于 Q_A 值的增大速率。

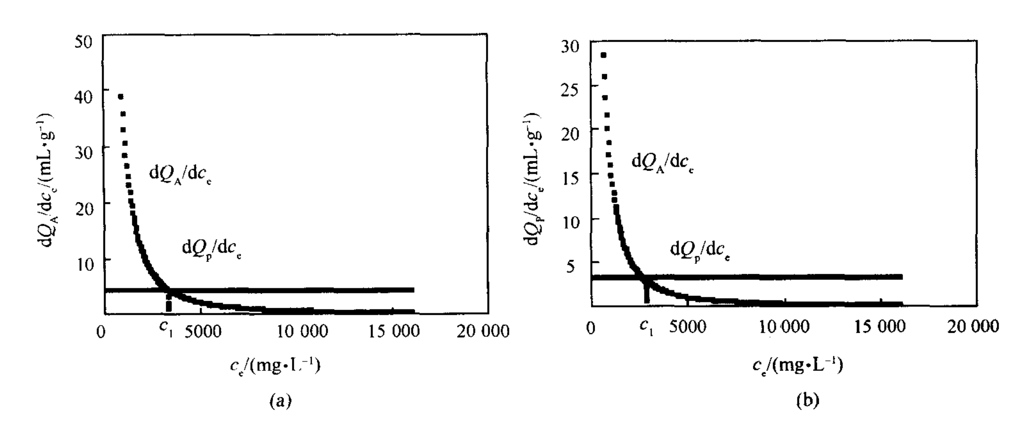
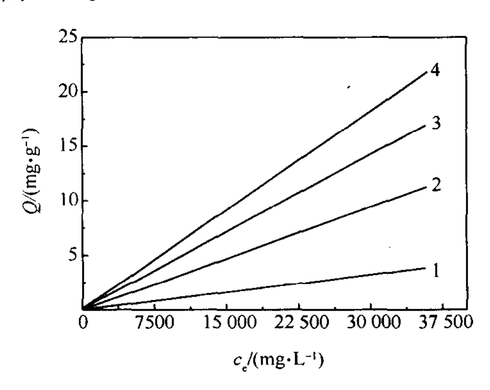


图 3-14　40TMAB/60DTMAB(a)，40TMAB/20OTMAB(b)吸附对硝基苯酚中的 Q_A，Q_P 随浓度的变化

3. 不同组成与配比的双阳离子对吸附相对贡献率的影响

以数学模拟得到的表面吸附(Q_T)和分配作用(Q_A)的浓度方程为基础，可描述双阳离子有机膨润土所提供的表面吸附和分配作用的各自变化规律，见图 3-15～图 3-18。



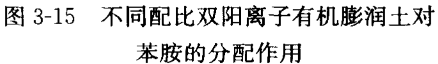


图 3-15　不同配比双阳离子有机膨润土对苯胺的分配作用

1. 40TMAB　2. 40TMAB/20DTMAB　3. 40TMAB/40DTMAB　4. 40TMAB/60DTMAB

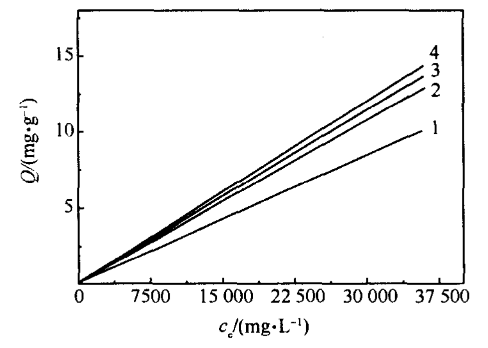


图 3-16　不同组成双阳离子有机膨润土对苯胺的分配使用

1. 40TMAB/20DTMAB　2. 40TMAB/20TPAC　3. 40TMAB/20CTMAB　4. 40TMAB/20OTMAB

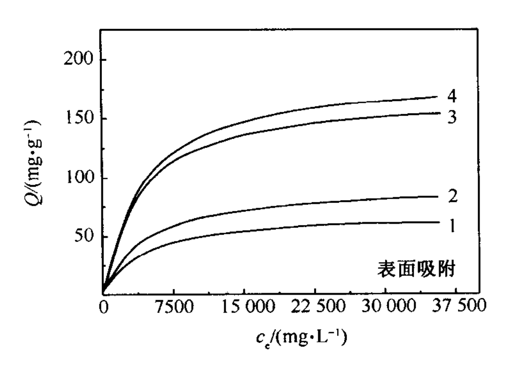


图 3-17　不同配比双阳离子有机膨润土对苯胺的表面吸附作用

1. 40TMAB　2. 40TMAB/20DTMAB
3. 40TMAB/40DTMAB　4. 40TMAB/60DTMAB

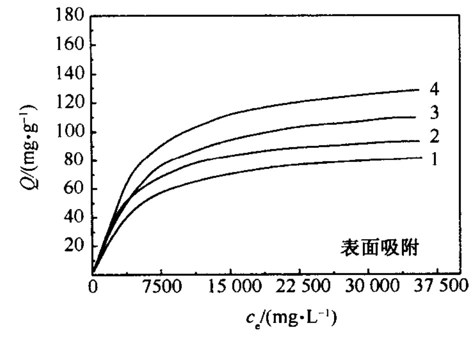


图 3-18　不同组成双阳离子有机膨润土对苯胺的表面吸附作用

1. 40TMAB/20DTMAB　2. 40TMAB/20TPAC
3. 40TMAB/20CTMAB　4. 40TMAB/20OTMAB

研究表明：①分配作用对双阳离子有机膨润土吸附水中有机物的贡献率，随改性时长碳链季铵盐加入量的增大而增大，即 40TMAB/60DTMAB＞40TMAB/40DTMAB＞40TMAB/20DTMAB＞40TMAB；②当加入的长、短碳链季铵盐配比一定时，分配作用的贡献率随加入的长碳链季铵盐阳离子碳链长度的增长而增大，即 40TMAB/20OTMAB ＞ 40TMAB/20CTMAB ＞ 40TMAB/20TPAC ＞ 40TMAB/20DTMAB。

研究还表明：①表面吸附作用对双阳离子有机膨润土吸附水中有机物的贡献率，也与改性时加入的长碳链季铵盐用量和碳链长度有关；即 40TMAB/60DTMAB＞40TMAB/40DTMAB＞40TMAB/20DTMAB＞40TMAB（苯胺）；40TMAB/20DTMAB＞40TMAB/20TPAC＞40TMAB/20CTMAB＞40TMAB/20OTMAB(对硝基苯酚)。②表面吸附作用大小还与有机物性质和浓度等有关。如有机物的浓度较低时，为 40TMAB/60DTMAB＞40TMAB/40DTMAB＞40TMAB/20DTMAB＞40TMAB，在高浓度时，则为 40TMAB/60DTMAB＞40TMAB/40DTMAB＞40TMAB＞40TMAB/20DTMAB(苯酚)。

3.2.3　有机物性质对双阳离子有机膨润土吸附性能的影响

有机膨润土对有机物的吸附性能与有机物本身性质有关。40TMAB/40DTMAB、40TMAB、40DTMAB 三种有机膨润土对水中对硝基苯酚、苯酚、苯胺等不同有机化合物的吸附性能见图 3-19～图 3-21。

由图可知：①短碳链有机膨润土（40TMAB）对有机物的吸附作用以表面吸附为主，其作用大小与有机物本身的极性有关，极性愈强，吸附量愈大，它对三种有机

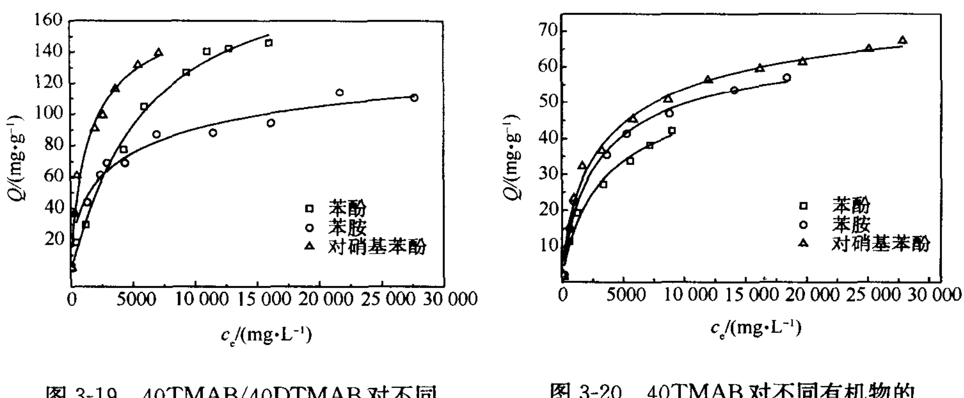


图 3-19　40TMAB/40DTMAB 对不同有机物的等温吸附曲线

图 3-20　40TMAB 对不同有机物的等温吸附曲线

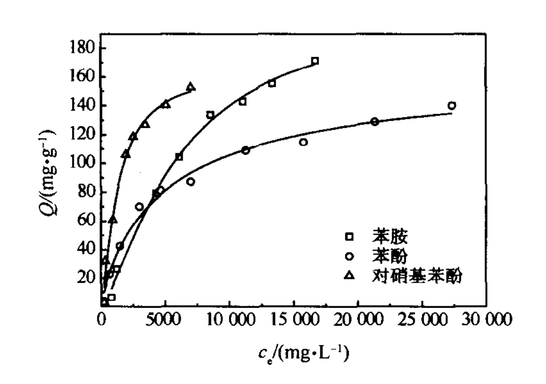


图 3-21　40DTMAB 对不同有机物的等温吸附曲线

物的吸附量大小为苯酚＞苯胺＞对硝基苯酚。②长碳链有机膨润土(40DTMAB)对有机物的吸附以分配作用、弱溶质吸收为主，作用大小与有机物在水中的溶解度有关，溶解度愈大，吸附量愈小。因此，长碳链有机膨润土对三种有机物的吸附作用大小为对硝基苯酚＞苯胺＞苯酚。③40TMAB/40DTMAB 双阳离子有机膨润土对水中有机物的吸附作用大小顺序与长碳链有机膨润土(如 40DTMAB)一致，即为对硝基苯酚＞苯胺＞苯酚，表明该双阳离子有机膨润土对有机物的吸附以分配作用为主。

双阳离子有机膨润土对低浓度有机溶质具有较强的表面吸附作用，对高浓度有机物可作为强的分配介质，它可用于简单或复杂有机废水的处理。长、短碳链有机膨润土和双阳离子有机膨润土对有机物具有不同的吸附特征，具体见表 3-12。

表 3-12　双阳离子有机膨润土与长、短碳链有机膨润土的吸附性能比较

双阳离子有机膨润土	短碳链有机膨润土	长碳链有机膨润土
表面吸附和分配作用	表面吸附	分配作用
等温吸附曲线呈非线性	等温吸附曲线呈非线性	等温吸附曲线呈线性
中等的溶质吸收	强溶质吸收	弱溶质吸收
非竞争吸附	竞争吸附	非竞争吸附
中等的吸附热	较高的吸附热	较低的吸附热
高、低浓度有机废水处理，简单、复杂有机废水处理	低浓度有机物的处理	高浓度有机物的处理

3.3　阴-阳离子有机膨润土

人们常用阳离子表面活性剂改性带负电性的膨润土（黏土），制得有机膨润土或有机黏土[1～4,14～16,24,25]；对带正电性的金属氧化物常用阴离子表面活性剂进行改性，制得有机金属氧化物[28～31]。有机膨润土（有机黏土）和有机金属氧化物对水中非离子有机化合物都是强吸附剂，在污染环境修复中有着广泛的应用。研究表明，表面活性剂覆盖在膨润土或金属氧化物上有两种方式：一为离子交换；二为憎水链结合。膨润土颗粒平面带负电，端面带正电[32～34]，通常端面部分占膨润土总表面的 10%左右[35]，这使阴、阳离子共同改性膨润土制备阴-阳离子有机膨润土成为可能。若改性时，在阳离子表面活性剂溶液中加入适量的阴离子表面活性剂，使阴离子表面活性剂随阳离子表面活性剂进入膨润土，则可减少或消除上述情况下正电荷极性头之间的互斥作用，进一步增加膨润土中有机碳含量，提高其去除水中有机物的能力，同时改变有机膨润土表面的荷电性质，使其具备一定的选择性吸附能力。戚文彬和朱利中[36]的研究表明，阴、阳离子表面活性剂在一定条件下能形成混合胶束，对有机物能产生协同增溶作用。

本书首先用阴-阳离子混合表面活性剂改性膨润土，制得了一系列阴-阳离子有机膨润土；研究了其吸附水中苯酚、苯胺、对硝基苯酚、苯的性能，并对其可能的吸附机制及影响因素进行了探讨[20～23]。

3.3.1　阴-阳离子有机膨润土吸附水中有机物的性能

阴-阳离子有机膨润土对苯酚、苯胺、苯的吸附处理性能分别见表 3-13、表 3-14。结果表明，阴-阳离子有机膨润土去除水中有机物的能力较强，即表现出一定的协同吸附作用。协同作用大小与改性表面活性剂的种类、配比、浓度及有机物本身的性质有关。改性时阴离子表面活性剂的加入增大了有机物在有机膨润土有机相中的“溶解度”，使分配作用增强，从而对水中有机物的去除能力增强。

表 3-13　不同配比的阴-阳离子有机膨润土对水中有机物的去除率

有机膨润土	有机物去除率/%		有机膨润土	有机物去除率/%	
	苯酚	苯胺		苯酚	苯胺
原土	2.62		100DTMAB	51.37	40.35
70DTMAB	25.39	33.10	100DTMAB/20SDS	57.31	45.84
70DTMAB/20SDS	29.84	38.59	120DTMAB	56.57	41.78
80DTMAB	35.78	35.96	120DTMAB/20SDS	65.33	47.82
80DTMAB/20SDS	38.75	42.22	100OTMAB/20SDS	34.30	44.19
90DTMAB	46.18	37.93	100CTMAB/20SDS	36.53	44.74
90DTMAB/20SDS	48.40	45.29	100TPAC/20SDS	38.75	45.40

表 3-14　不同种类和配比的表面活性剂改性的阴-阳离子有机膨润土对有机物的去除率

配比(阳/阴)	有机物去除率/%			
	CTMAB/SDS		CTMAB/SDBS	
	苯酚	苯	苯酚	苯
1∶0	51.7	68.1	51.7	68.1
4∶1	52.6	91.0	73.6	86.4
6∶1	54.5	87.7	70.3	80.0
8∶1	55.8	86.5	70.3	76.0
10∶1	63.7	84.9	69.3	68.2
12∶1	64.5	77.4	69.3	67.1

配比(阳/阴)	有机物去除率/%			
	CPC/SDS		CPC/SDBS	
	苯酚	苯	苯酚	苯
1∶0	31.9	81.4	31.9	81.4
4∶1	37.8	94.9	51.2	91.6
6∶1	42.1	90.5	56.4	90.6
8∶1	47.8	92.9	56.9	69.0
10∶1	44.9	92.5	58.4	64.7
12∶1	44.0	87.6	58.4	60.3

3.3.2　阴-阳离子有机膨润土吸附水中有机物的机制

阴-阳离子有机膨润土和相应的单一阳离子有机膨润土对对硝基苯酚的等温吸附曲线见图 3-22。研究表明：①若固定阴离子表面活性剂用量和阴、阳离子表面活性剂配比，阴、阳两种表面活性剂的碳链长度相当时，阴-阳离子有机膨润土的吸附性能最好，即 100DTMAB/20SDS＞100TPAC/20SDS＞100CTMAB/20SDS＞100OTMAB/20SDS；②当加入的阴离子表面活性剂量一定时，阴-阳离子有机膨润土对水中苯酚、苯胺的去除率及吸附量与阳离子表面活性剂加入量成正相关，即 120DTMAB/20SDS＞100DTMAB/20SDS＞90DTMAB/20SDS＞

80DTMAB/20SDS>70DTMAB/20SDS；③在一定条件下，有机膨润土中的阴-阳离子混合表面活性剂对水中有机物产生协同增溶作用。

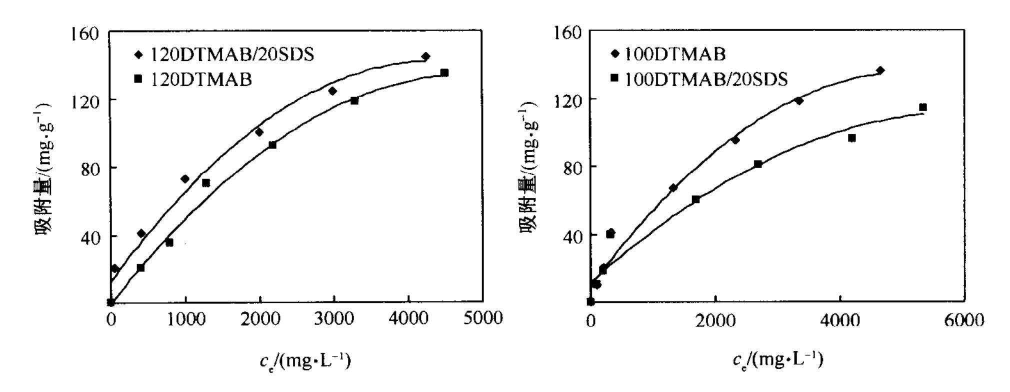


图 3-22　对硝基苯酚在阴-阳离子和单阳离子有机膨润土上的等温吸附曲线

研究表明[27]，表面吸附为强的溶质吸收，吸附放热较大，很快达到吸附平衡，吸附量随平衡浓度呈非线性变化，存在最大吸附容量，而分配作用为弱的溶质吸收，吸附放热小，吸附量随平衡浓度呈线性变化。从分配作用和表面吸附作用的特征很容易推得，当有机物浓度较高时，表面吸附达到饱和，吸附量的贡献主要为分配作用。据此，对实验得到的等温吸附曲线的 Freündlich 方程进行数学模拟，并在有机物较高浓度段进行线性回归，线性回归方程为

$$Q_T = M c_e + N \tag{3-11}$$

式中：M 和 N 为常数。根据以上分析可得，方程中的 $M c_e$ 项为分配作用对总吸附量的贡献部分，N 为表面吸附的最大吸附量；可得 M 为分配系数 $K_d/1000$，进而就可以求出有机碳标化的分配系数 K_{oc}，表面吸附饱和吸附量 Q、分配系数 K_d 和有机碳标化的分配系数 K_{oc}，见表 3-15。

表 3-15　对硝基苯酚在阴-阳离子有机膨润土上的表面吸附饱和吸附量和分配系数

有机膨润土	Q/(mg·g⁻¹)	K_d/(mL·g⁻¹)	K_{oc}/(mL·g⁻¹)
70DTMAB/20SDS	18.44	10.4	115.8
80DTMAB/20SDS	18.01	13.5	138.9
90DTMAB/20SDS	15.15	20.8	191.9
100DTMAB/20SDS	17.74	23.7	201.9
120DTMAB/20SDS	49.27	28.9	222.6
70DTMAB	14.17	15.0	203.0
80DTMAB	16.38	21.3	257.2
90DTMAB	27.85	24.2	267.3
100DTMAB	33.87	27.2	274.8
120DTMAB	39.06	24.0	211.3

$$K_d = K_{oc} \cdot f_{oc} \tag{3-12}$$

式中：K_{oc}为有机碳标化过的分配系数；f_{oc}为阴-阳离子有机膨润土中有机碳的含量。将 K_d和 f_{oc}作图得图 3-23。

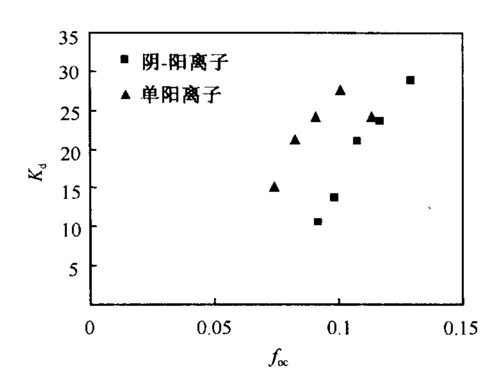


图 3-23　对硝基苯酚在有机膨润土上的 K_d 值与有机碳含量 f_{oc}的关系

研究结果表明：①阴-阳离子有机膨润土 120DTMAB/20SDS 吸附水中对硝基苯酚的分配系数 K_d大于相应的单阳离子有机膨润土 120DTMAB，这是阴-阳离子有机膨润土产生协同作用的原因；② 100DTMAB/20SDS、90DTMAB/20SDS、80DTMAB/20SDS 和 70DTMAB/20SDS 有机膨润土没有产生协同效应的原因在于，它们吸附水中对硝基苯酚的分配系数 K_d都小于相应的单阳离子有机膨润土（100DTMAB、90DTMAB、80DTMAB 和 70DTMAB)；③对硝基苯酚在阴-阳离子有机膨润土上的分配系数 K_{oc}都大于在沉积物上的分配系数（K_{oc}= 35)，展示了阴-阳离子有机膨润土具有应用于修复对硝基苯酚污染的土壤和地下水的潜力。

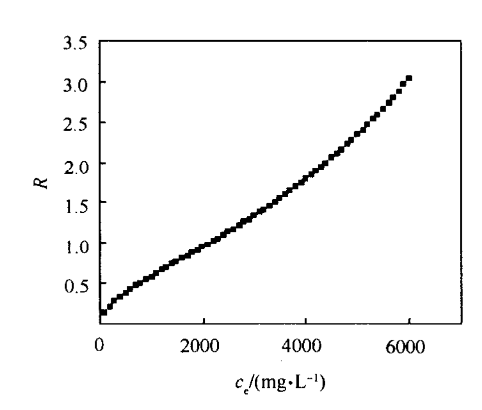


图 3-24　R 值与对硝基苯酚的平衡浓度的关系

为进一步阐述协同作用的机制，引入参数 R 值，其定义为

$$R = \frac{Q_P^1 - Q_P^2}{Q_A^1 - Q_A^2} \tag{3-13}$$

式中：Q_P^1和 Q_A^1分别为阴-阳离子有机膨润土 120DTMAB/20SDS 对水中对硝基苯酚的分配作用和表面吸附作用；Q_P^2和 Q_A^2 分别为单阳离子有机膨润土 120DTMAB 对水中对硝基苯酚的分配作用和表面吸附作用；R 为协同作用参数。根据定义可得 R 的物理意义，当 $Q_P^1 - Q_P^2 > 0$ 和 $R > 1$ 时，协同作用主要由分

配作用所提供，当 $Q_P^1 - Q_P^2 > 0$ 和 $0 < R < 1$ 时，协同作用主要由表面吸附作用所提供。通过方程式（3-13）计算得到的 R 值与对硝基苯酚的平衡浓度关系见图 3-24；由图可得，在较高浓度时，$R > 1$，说明协同作用主要由分配作用所提供；在较低浓度时，$0 < R < 1$，说明协同作用主要由表面吸附作用所提供。阴-阳离子有机膨润土的吸附性能及机制有待于进一步深入研究。

3.4　阳-非离子有机膨润土

以往的研究发现，在一定的条件下，阴-阳离子混合表面活性剂能形成混合胶束，对有机物产生协同增溶作用[21,22]，其改性的有机膨润土，提高了膨润土的有机碳含量，形成一种较强的分配介质，更有利于有机物从水相转移到有机膨润土的有机相中而发生吸附。Shen 等[37]研究了膨润土对非离子表面活性剂的吸附，发现膨润土对 C_9PE_{10} 的最大吸附量达到 600 mg · g^{-1}，而且非离子表面活性剂在膨润土层间非常稳定。Backhaus 等[35]研究了 Triton X 系列的非离子表面活性剂对2,4-二氯酚在膨润土和硅胶上吸附的影响，结果表明，Triton X 系列的非离子表面活性剂可以促进水中有机物在膨润土表面的吸附。阳、非离子混合表面活性剂具有协同增溶作用，如果用阳-非离子混合表面活性剂共同改性膨润土，能否进一步提高改性膨润土的有机碳含量，进而提高有机膨润土吸附去除水中有机污染物的能力？

针对这个问题，我们用阳离子表面活性剂溴化十六烷基三甲铵（CTMAB）、非离子表面活性剂辛基酚聚氧乙烯醚（Triton X-100）来制备一系列的单阳离子、单非离子、阳-非离子有机膨润土。通过测定它们的有机碳含量、XRD 射线衍射光谱、IR 光谱，表征阳-非离子有机膨润土的结构特征，研究它们对水中硝基苯的吸附行为，探讨了其吸附机制。

3.4.1　评价方法

1. 实验材料及仪器

所用膨润土产自内蒙古，阳离子交换容量（CEC）为 104.5 cmol · kg^{-1}；阳离子表面活性剂溴化十六烷基三甲铵（CTMAB）、非离子表面活性剂 Triton X-100（TX-100）、硝基苯均为分析纯。主要的仪器有 HZ-82 型台式恒温振荡器、Biofuge 台式高速冷冻离心机（Heratus，Switzerland）、UV-2401PC（Japan，Shimazdzu），LECO CS-344 碳硫测定仪。

2. 有机膨润土的制备

用 Triton X-100 与 CTMAB 按一定的配比混合改性膨润土，具体方法为：

将 40 g 干燥、过 100 目筛的原土倒入 400 mL 一定配比的表面活性剂溶液中，在 60～70 ℃水浴中搅拌 2 h，产物经过滤、蒸馏水洗涤 2 次、滤干后，在 80～90 ℃下烘干，再在 105 ℃下活化 1h，经研磨，过 100 目筛，制得一系列的有机膨润土。制得的有机膨润土用相应的表面活性剂的英文缩写加数字前缀表示，数字代表改性时加入的表面活性剂占原土阳离子交换容量（CEC）的百分数。

3. *实验方法*

在 50 mL 碘量瓶中分别加入 20 mL 一定浓度的硝基苯溶液和 0.2～1.0 g 的单阳离子、单非离子或阳-非离子有机膨润土，盖紧塞子，在 25 ℃、150 r · min^{-1}条件下振荡 1h。离心 15 min 后，取上层清液，测定水中有机物平衡浓度，根据硝基苯初始浓度和平衡浓度的差，计算出各种有机膨润土对水中硝基苯的吸附量。水中硝基苯用紫外分光光度法测定，测定波长为 268 nm。空白实验结果表明，吸附过程中硝基苯的光解、挥发，碘量瓶壁对其的吸附可以忽略不计。

XRD 分析采用日本理学 Rigaku D/max-2550PC 型 X 射线衍射仪，固体粉末制样。测定的样品为 60CTMAB、20TX-100、60CTMAB/20TX-100 有机膨润土。BRUKER 红外光谱仪，制样方法为溴化钾粉末压片。

3.4.2 结构表征

在 18 ℃和 70%相对湿度条件下，用 LECO CS-344 碳硫测定仪测定单阳、单非、阳-非离子有机膨润土的有机碳含量，结果见表 3-16。

表 3-16 有机膨润土和原土的有机碳含量

土样	有机碳含量/%	土样	有机碳含量/%
原土	0.044	40TX-100	5.90
20CTMAB	4.37	20CTMAB/20TX-100	9.94
40CTMAB	7.86	40CTMAB/20TX-100	13.8
60CTMAB	13.0	60CTMAB/20TX-100	19.6
10TX-100	2.46	60CTMAB/40TX-100	19.8
20TX-100	3.67		

由表 3-16 可见，阳-非离子有机膨润土的有机碳含量显著高于相应的单阳或单非的有机膨润土，说明膨润土可以同时吸附两种表面活性剂，阳-非离子膨润土的有机相由阳、非离子两种表面活性剂组成。TX-100 的加入量固定时，膨润土的有机碳含量随 CTMAB 的加入量的增加而增大；CTMAB 加入量为 60CEC 时，60CTMAB/40TX-100 和 60CTMAB/20TX100 的有机碳含量接近，但大于

60CTMAB/10TX100，说明 TX-100 在阳-非离子有机膨润土中的最大吸附量在 20CEC 时已经达到平衡。阳-非离子有机膨润土的有机碳含量都接近甚至超过单阳离子有机膨润土和单非离子有机膨润土的有机碳含量的加和。阳、非两种表面活性剂同时存在时，它们在膨润土上的吸附量增大。

实验所用的膨润土为钙基膨润土，含 95%以上的蒙脱石，其结构单元为 2∶1型的黏土矿物，即两层硅氧四面体夹一层铝氧八面体组成。经 XRD 分析其底面间距为 1.55 nm。60CTMAB 阳离子有机膨润土的 d_{001} 为 1.70 nm，20TX-100离子有机膨润土的 d_{001} 为 1.54 nm，60CTMAB/20TX-100 阳-非离子有机膨润土的 d_{001} 为 3.07 nm。

改性膨润土的阳离子表面活性剂加入量为 60%CEC 时，CTMAB 在膨润土的层间呈平卧单层形态，d_{001} 大于原土，XRD 谱图中前面两个峰是由于表面活性剂在层间结构不均匀所致。20TX-100 有机膨润土的 d_{001} 为 1.54 nm 和原土的 d_{001} 一致，说明非离子表面活性剂 TX-100 单独改性膨润土时不能增大膨润土的底面间距。CTMAB 阳离子和 TX-100 非离子表面活性剂共同改性膨润土时，使膨润土层间距增至 3.07 nm。阳离子、非离子两种表面活性剂同时改性膨润土时，膨润土的层间距显著增大。

3.4.3　等温吸附曲线

我们绘制了 11 种单阳、单非、阳-非离子有机膨润土对硝基苯的等温吸附曲线。等温吸附曲线均呈线性，实验数据经回归处理，r 大于 0.95。单非离子有机膨润土对水中硝基苯的等温吸附曲线为线性，单非离子有机膨润土吸附性能随改性时 TX-100 的加入量的增加而增大，40TX-100>20TX-100>10TX-100（图 3-25）。

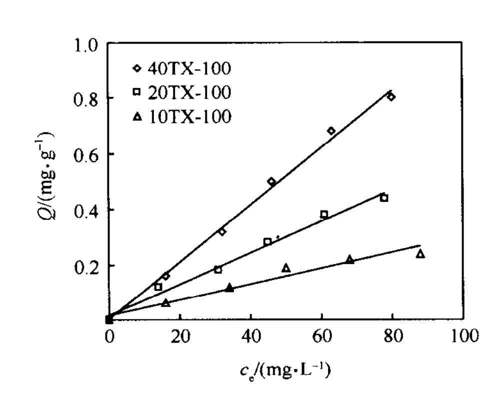


图 3-25　硝基苯在非离子有机膨润土上的等温吸附曲线

单阳离子有机膨润土对水中硝基苯的等温吸附曲线为线性，吸附能力随表面活性剂加入量的增大而增强，即 60CTMAB > 40CTMAB > 20CTMAB

(图 3-26)。与单非离子有机膨润土相比较，单阳离子有机膨润土有机碳含量更高，对水中硝基苯的吸附作用也更强。

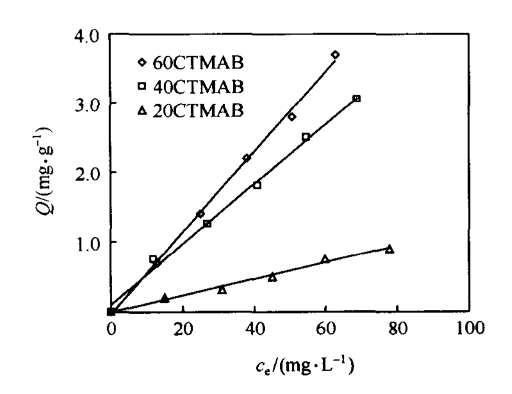


图 3-26 硝基苯在阳离子有机膨润土上的等温吸附曲线

从图 3-27 中可以知道，当非离子表面活性剂加入量固定时，阳-非离子有机膨润土对水中硝基苯的吸附能力随阳离子表面活性剂加入量的增大而增强，即 60CTMAB/20TX-100＞40CTMAB/20TX-100＞20CTMAB/20TX-100。当阳离子表面活性剂加入量固定时，阳-非离子有机膨润土对水中硝基苯的吸附能力 60CTMAB/20TX-100≈60CTMAB/40TX-100＞60CTMAB/10TX-100。60CTMAB/40TX-100 的有机碳含量和 60CTMAB/ 20TX-100 接近。

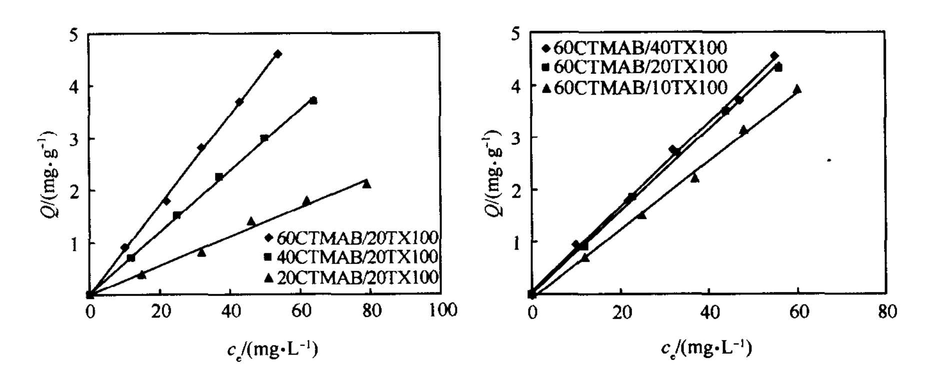


图 3-27 硝基苯在阳-非离子有机膨润土上的等温吸附曲线

比较阳-非、单阳、单非离子有机膨润土上的等温吸附曲线，阳-非离子有机膨润土对水中硝基苯的吸附能力大于单阳离子有机膨润土和单非离子有机膨润土之和，如 60CTMAB/20TX-100＞60CTMAB＋20TX-100（图 3-28）。在 20 mL

的 20 mg • L^{-1}硝基苯溶液中，加入 0.2 g 有机膨润土，20TX-100 仅去除 5.5% 硝基苯，60CTMAB 去除了 35.2%，60CTMAB/20TX-100 对硝基苯的去除率达到 46.1%，比单阳离子有机膨润土提高了 11%，且大于单非和单阳离子有机膨润土的去除率的总和。

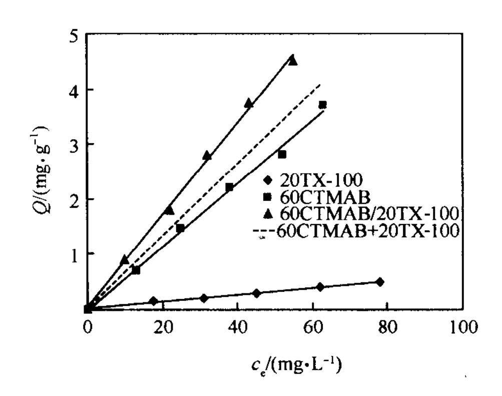


图 3-28　硝基苯在阳-非、单阳、单非离子有机膨润土上的等温吸附曲线

3.4.4　阳-非离子有机膨润土对水中硝基苯的吸附机制

单阳、单非、阳-非离子有机膨润土吸附硝基苯的等温吸附曲线均呈线性，吸附主要由分配作用所致。等温吸附曲线可用线性吸附模型表示：

$$Q = K_p c_e \tag{3-14}$$

式中：Q 为有机物在有机膨润土上的吸附量（$\mu g \cdot g^{-1}$）；c_e为有机物在水中的平衡浓度（$mg \cdot L^{-1}$）；K_p 为分配系数。实验数据经回归处理，相关系数大于 0.97。有机膨润土对硝基苯的等温吸附曲线回归方程、分配系数 K_p见表 3-17。

表 3-17　硝基苯等温吸附曲线的回归数据及分配系数

土样	回归方程	r	$K_p/(mL \cdot g^{-1})$	$\Delta K_p/(mL \cdot g^{-1})$
10TX-100	$Q=0.0033c_e$	0.976	3.3	—
20TX-100	$Q=0.0058c_e$	0.994	5.8	—
40TX-100	$Q=0.0103c_e$	0.998	10.3	—
20CTMAB	$Q=0.0117c_e$	0.995	11.7	—
40CTMAB	$Q=0.0442c_e$	0.999	44.2	—
60CTMAB	$Q=0.0568c_e$	0.999	56.8	—
20CTMAB/20TX-100	$Q=0.0277c_e$	0.996	27.7	10.2
40CTMAB/20TX-100	$Q=0.0585c_e$	1.000	58.5	8.50
60CTMAB/10TX-100	$Q=0.0632c_e$	0.999	63.2	3.10
60CTMAB/20TX-100	$Q=0.0859c_e$	0.999	85.9	23.3
60CTMAB/40TX-100	$Q=0.0779c_e$	0.999	77.9	10.8

为了比较阳-非离子有机膨润土与相应的单阳离子有机膨润土和单非离子有机膨润土对水中硝基苯的吸附作用的大小，定义阳-非离子有机膨润土的分配系数和单阳离子有机膨润土、单非离子有机膨润土的差为

$$\Delta K_p = K_{pcn} - K_{pc} - K_{pn} \tag{3-15}$$

式中：K_{pcn}为硝基苯在阳-非有机膨润土/水间的分配系数；K_{pc}为硝基苯在单阳离子有机膨润土/水间的分配系数；K_{pn}为硝基苯在单非离子有机膨润土/水间的分配系数。$\Delta K_p>0$ 时，阳-非有机膨润土对水中硝基苯的吸附性能优于单阳离子有机膨润土和单非离子有机膨润土的加和；$\Delta K_p<0$ 时，则反之。从表 3-17 中可见，ΔK_p均大于零，所以，阳-非离子有机膨润土对水中硝基苯的吸附性能优于单阳离子有机膨润土和单非离子有机膨润土的加和。

分配系数 K_p随有机碳含量 f_{oc}增大而增大，将分配系数 K_p和有机碳含量 f_{oc}作图（图 3-29），$K_p\sim f_{oc}$呈线性相关，线性回归方程为

$$K_p = 4.62f_{oc} - 8.16 \qquad (r = 0.970, n = 11) \tag{3-16}$$

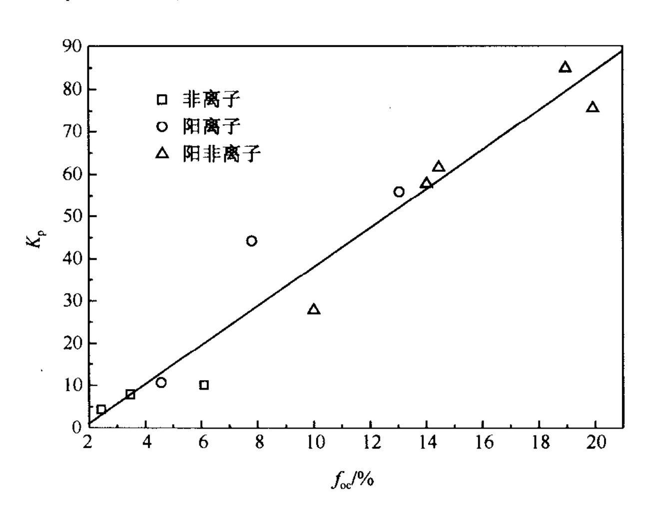


图 3-29　有机膨润土对硝基苯的分配系数（K_p）和有机碳含量（f_{oc}）的关系

有机膨润土吸附水中硝基苯主要为分配作用，分配作用的大小由有机碳含量决定，有机膨润土吸附水中的硝基苯的性能随有机碳含量 f_{oc}增大而增强。阳-非离子混合表面活性剂改性的有机膨润土有机碳含量（f_{oc}）高于单阳和单非离子改性的有机膨润土，因此，硝基苯在阳-非离子有机膨润土上的吸附显著增强。

3.5　小　　结

（1）有机膨润土去除水中有机物的效率远高于原土，有机膨润土吸附水中有

机物的性能及机制与膨润土的阳离子交换容量（CEC）、改性时所用表面活性剂种类（碳链长度）、浓度及有机物本身的性质有关。有机膨润土对水中非极性及弱极性有机物的吸附主要由分配作用所致，等温吸附曲线呈线性；对极性有机物的吸附由表面吸附作用所致，等温吸附曲线呈非线性；对中等极性有机物，表面吸附和分配作用同时发生，等温吸附曲线基本呈线性。分配作用的强弱常用分配系数（K_d、K_{oc}）来表示，其中，K_d与有机碳含量成正比，而K_{oc}则基本为一常数。

（2）双阳离子有机膨润土对有机物的吸附量与改性时两种长、短碳链的配比有关。当加入配比相同时，随双阳离子中长碳链季铵盐碳链的增长而增大。双阳离子有机膨润土对水中有机物的吸附是分配作用和表面吸附共同作用的结果。定量描述了分配作用和表面吸附作用对双阳离子有机膨润土吸附有机物的贡献相对率：$Q_P = K_{oc} \cdot f_{oc} \cdot c_e$，$Q_A = a\ln c_e + b - K_{oc} \cdot f_{oc} \cdot c_e$。其大小与改性时所用表面活性剂的组成、配比及有机物本身的性质、浓度有关。当有机物浓度较低时，以表面吸附为主；当有机物浓度较高时，以分配作用为主。双阳离子有机膨润土对低浓度有机溶质具有较强的表面吸附作用，对高浓度有机物可作为强的分配介质，可用于简单或复杂有机废水的处理。

（3）首次合成了阴-阳离子有机膨润土、阳-非离子有机膨润土等新型吸附材料，并用于极性和非极性有机废水的吸附处理。发现在一定条件下，阴-阳离子有机膨润土、阳-非离子有机膨润土对有机污染物吸附产生协同效应。例如，60CTMAB/20TX100-膨润土对20 mg·L^{-1}硝基苯的去除率达46.1%，比单阳离子有机膨润土提高了11%。协同吸附作用的机制为有机膨润土的分配作用。有机膨润土的协同吸附作用为进一步降低有机废水处理成本、提高处理效果提供了一条新的途径和方法。

参 考 文 献

1 Zhu L, Li Y, Zhang J. Sorption of organobentonites to some organic pollutants in water. Environ Sci Technol, 1997, 31(5): 1407～1410

2 Zhu L, Ren X, Yu S. Use of cetyltrimethy lammonium bromide bentonite to remove organic contaminants of varying polar character from water. Environ Sci Technol, 1998, 32(21): 3374～3378

3 Boyd S A, Sun S, Lee J F et al. Pentachlorophenols sorption by organoclay. Clays Clay Miner, 1988, 36(2):125～130

4 Boyd S A, Lee J F, Mortland M M. Attenuating organic contaminant mobility by soil modification. Nature, 1988, 333(26): 345～347

5 Chen B, Zhu L. Partition of polycyclic aromatic hydrocarbons on organobentonites from water. J Environ Sci, 2001, 13(2): 129～136

6 朱利中，陈宝梁. 多环芳烃在水/有机膨润土间的分配行为. 中国环境科学，2000，20(2)：119～123

7 Zhu L, Zhang J, Li Y et al. Organobentonites as adsorbents for some organic pollutants and its applica-

tion in wastewater treatment. J Environ Sci, 1996, 8(3): 378～383

8 朱利中，张淳，周立峰等. 有机膨润土吸附苯酚的性能及其在水处理中的应用初探. 中国环境科学，1994，14(5)：347～349

9 朱利中，胡建中，沈小强等. 有机膨润土吸附对硝基苯酚的性能及其在水处理中的应用初探. 环境科学学报，1995，15(3)：316～321

10 李益民，朱利中，王珏等. 有机膨润土的吸附性能研究. 高等学校化学学报，1997，18(5)：723～725

11 朱利中，李益民，张建英等. 有机膨润土吸附水中萘胺、萘酚的性能及其应用. 环境科学学报，1997，17(4)：445～449

12 朱利中，任晓刚，俞绍斌等. CTMAB-膨润土去除水中有机物的性能及机制. 中国环境科学，1998，18(5)：450～454

13 朱利中，陈宝梁，罗瑜. 有机膨润土吸附水中多环芳烃的性能及机制研究. 环境科学学报 2000，20(1):21～26

14 Smith J A, Jaffe P R. Comparison of tetrachloromethane sorption to an alkylammonium clay and an alkyldiammonium clay. Environ Sci Technol, 1991, 25(12): 2054～2058

15 Smith J A, Galan A. Sorption of nonionic organic contaminants to single and dual organic cation bentonites from water. Environ Sci Technol, 1995, 29(3): 685～692

16 Zhu L, Chen B, Shen X. Sorption of phenol, *p*-nitrophenol, and aniline to dual-cation organobentonites from water. Environ Sci Technol, 2000, 34(3): 468～475

17 朱利中，陈宝梁，沈韩艳等. 双阳离子有机膨润土吸附处理水中有机物的性能. 中国环境科学，1999，19(4)：325～329

18 朱利中，陈宝梁，李铭霞等. 双阳离子有机膨润土吸附水中有机物的特征及机制研究. 环境科学学报，1999，19(6)：597～603

19 朱利中，马狄狄，陈宝梁. 双阳离子有机膨润土对菲的吸附性能及机制研究. 环境化学，2000，19(3):256～260

20 Zhu L, Chen B. Sorption behavior of *p*-nitrophenol on the interface between anion-cation organobentonite and water. Environ Sci Technol, 2000, 34(14): 2997～3002

21 朱利中，王晴，陈宝梁. 阴-阳离子有机膨润土吸附水中苯胺、苯酚的性能. 环境科学，2000，21(4)：42～46

22 朱利中，陈宝梁，葛渊数等. 对硝基苯酚在阴-阳离子有机膨润土/水间的界面行为研究. 环境化学，2000，19(5)：419～425

23 朱利中，苏玉红，沈学优等. 阴-阳离子有机膨润土协同吸附作用及其机制研究. 中国环境科学，2001，21(5)：408～411

24 Jordan J W. Organophilic bentonite. Ⅰ. Swelling in organic liquids. J Phys Chem, 1949, 53: 294～306

25 Jordan J W, Hook B J, Finlayson C M. Organophilic bentonite. Ⅱ. Organic liquid gels. J Phys Chem, 1950, 54: 1196～1208

26 朱利中，陈宝梁. 有机膨润土在废水处理中的应用及其进展. 环境科学进展，1998，6(3)：53～61

27 Smith J A, Jaffe P R, Chiou C T. Effect of ten quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water. Envrion Sci Technol, 1990, 24: 1167～1172

28 Holsen T M, Taylor E R, Seo Y C et al. Removal of sparingly soluble organic chemicals from aqueous solutions with surfactants-coated ferrihyrite. Environ Sci Technol, 1991, 25: 1585～1589

29　Park J W, Jaffe P R. Partitioning of three nonionic organic compounds between adsorbed surfactants, micelles, and water. Environ Sci Technol, 1993, 27: 2559～2565
30　Park J W, Jaffe P R. Phenanthrene removal from soil slurries with surfactants treated oxides. J Environ Eng, 1995, 121: 430～437
31　Sun S, Jaffe P R. Sorption of phenanthrene from water onto alumina coated with dianionic surfactants. Environ Sci Technol, 1996, 30: 2806～2913
32　安德森 M A. 水溶液吸附化学——无机物在固/液界面上的吸附作用. 北京：科学出版社，1989
33　戴树桂，董亮，王臻. 表面活性剂在土壤颗粒物上的吸附行为. 中国环境科学，1999，19(5)：392～396
34　马福善，王士文，秦永宁. 膨润土吸附氨基酸研究. 离子交换与吸附，1997，13(1)：54～59
35　Backhaus W K, Klumpp E, Narres H D et al. Adsorption of 2,4-dichlorophenol on montmorillonite and silica: influence of nonionic surfactants. J Colloid Interf Sci, 2001, 242: 6～13
36　戚文彬，朱利中. 离子型-非离子型混合表面活性剂对显色反应作用的研究及应用. 化学学报，1987，45：707～710
37　Shen Y H. Preparations of organobentonite using nonionic surfactants. Chemosphere, 2001, 44: 989～995

第 4 章　有机膨润土对 VOC 的吸附特征及机制

环境中挥发性有机化合物（VOC）主要来源于工业废气排放，机动车废气排放，有机废水挥发，建筑装潢材料溶剂挥发，煤、石油、烟草的不完全燃烧等。目前，VOC 废气治理技术主要有吸附、吸收、催化燃烧和生物净化等，其中最常用的是活性炭吸附净化法。由于经济、技术条件所限，在我国仍有大量 VOC（尤其是 BTEX）废气未经处理直接排入大气，造成环境空气污染，影响人体健康。因此，研究开发高效、廉价的 VOC 吸附材料具有重要意义。

有机膨润土对水中有机污染物具有很强的吸附能力，我国丰富的膨润土资源为其在废水处理中的应用提供了广阔前景。研究表明，黏土类矿物对气态挥发性有机物具有一定吸附能力，可以预测有机膨润土对气态挥发性有机物应有很强的吸附作用，但有关这方面的研究非常少。为此，我们研究了一系列有机膨润土对气态苯的吸附性能、机制及影响因素；最近，进一步研究了有机膨润土对苯系物、烷烃、氯代烷烃、氯代烯烃、酯、醚、酮等 7 类 20 种常见挥发性有机物的吸附性能、机制、吸附热及其与 VOC 性质间的关系，建立了有机膨润土-VOC 体系的吸附机制构成、相对贡献和吸附性能预测的新方法，试图为有机膨润土在有机废气吸附处理中的应用提供理论指导和技术支撑。通过研究[1~7]，发现有机膨润土是一种新型高效的有机废气吸附剂，在有机废气处理中具有很大的开发应用潜力。

4.1　有机膨润土对气态苯的吸附性能和机制

4.1.1　评价方法

1. 实验材料及仪器

所用原土为钠基膨润土，阳离子交换容量为 60 cmol · kg^{-1} 土。苯、十六烷基三甲基溴化铵（CTMAB）为分析纯。主要仪器有福立-9790L 型气相色谱仪、CO-250 型超声波清洗器、XQC-E 型小体积大气采样器。

2. 测定方法

采用气相色谱法（OV-1701 毛细管柱，氢火焰离子检测器）测定气态苯浓度，检测限为 0.5 μg · m^{-3}。

3. 基本实验方法

动态吸附法：在玻璃气体采样器（图 4-1）中加入 20～40 目的吸附剂（膨润土原土或有机膨润土）1.0 g，在室温（相对湿度 RH 为 45%～65%）下，用图 4-1 装置进行气态苯动态吸附实验。大气采样泵的流量固定为 0.08 L · min^{-1}，吸附反应进行一定时间后，迅速取出吸附剂，加入 10.00 mL 二硫化碳，超声提取吸附剂中吸附的苯，用气相色谱法测定提取液中苯含量，从而计算出吸附量。

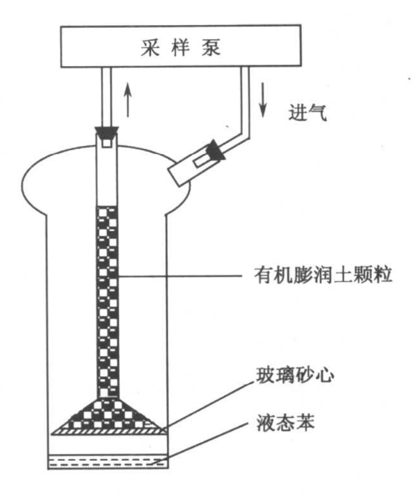


图 4-1　气态苯吸附装置图

吸附等温曲线：一定温度、湿度（RH 为 45%～65%）下，在 50 mL 具塞碘量瓶中加入 0.50 g 原土或有机膨润土（过 100 目筛），通入一定量的苯蒸气，密封，恒温静置 24 h 后，用气相色谱法测定瓶中苯蒸气的浓度及有机膨润土中苯的吸附量，绘制吸附等温曲线。其中有机膨润土中苯的吸附量用二硫化碳作溶剂超声提取，并用气相色谱法测定。实验结果表明，用二硫化碳超声提取法脱附在原土及有机膨润土上的苯，其提取率可达 82%～95%。

4.1.2　吸附性能

在 20℃、空气相对湿度 RH 为 50%、采样泵流速为 0.08 L · min^{-1}时，苯蒸气在原土及 4 种有机膨润土上的平衡吸附量（*Q*）及吸附速率，见表 4-1 及图 4-2。结果表明：①4 种有机膨润土对气态苯有很强的吸附能力，其实验状态下的平衡吸附量是原土的 10～46 倍。②有机膨润土对气态苯的吸附能力与改性时所用的阳离子表面活性剂性质有关。例如，120CPC-膨润土的吸附性能远大于 120CTMAB-膨润土。③阴-阳离子有机膨润土对气态苯的吸附能力远大于相应的单阳离子有机膨润土。例如，120CTMAB/60SDBS-膨润土对气态苯的吸附量是 120CTMAB-膨润土的 4 倍。④阴-阳离子表面活性剂对气态苯表现出较强的协同吸附作用，其作用大小与混合表面活性剂性质有关。例如，120CTMAB/60SDBS 的协同吸附作用是 120CPC/60SDBS 的 3.2 倍。

表 4-1　苯蒸气在原土及有机膨润土上的平衡吸附量

土　样	原土	120CTMAB	120CTMAB/60SDBS	120CPC	120CPC/60SDBS
平衡吸附量/(mg · g^{-1})	6.6	72.1	290.8	246.0	304.9

气态苯在一系列有机膨润土上的等温吸附曲线（273.15K）见图 4-3。研究表明，随着改性时加入表面活性剂量的增大，有机膨润土对气态苯的吸附能力不断增强，如 100CTMAB＞80CTMAB＞60CTMAB＞40CTMAB＞20CTMAB。有机膨润土对气态苯的吸附系数 K_d 与 f_{oc}成正相关，回归方程为

$$K_d = 107.6 f_{oc} - 0.1787 \quad (r = 0.98) \tag{4-1}$$

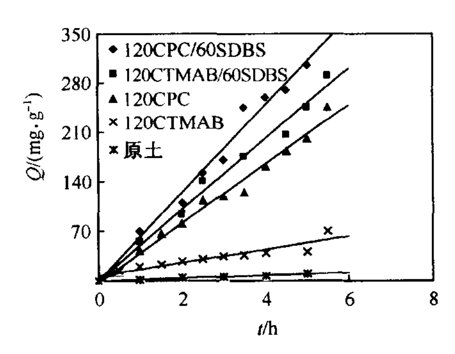


图 4-2 有机膨润土对气态苯的吸附速率曲线

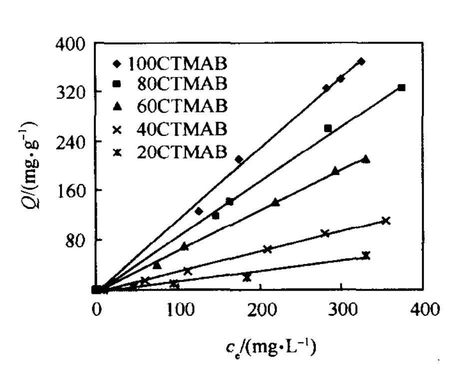


图 4-3 气态苯在有机膨润土上的等温吸附曲线（273.15K）

当空气中湿度（RH=45%）一定时，有机膨润土对气态苯的吸附能力随温度的升高而降低（表 4-2），以吸附系数（$K_d = Q/c_e$）的对数（$\ln K_d$）与温度的倒数（$1/T$）作图，可知吸附系数与温度成负相关（图 4-4）。

表 4-2 气态苯在原土和有机膨润土上的吸附系数（K_d）

膨润土	T/K	K_d/(mL·g^{-1})	膨润土	T/K	K_d/(mL·g^{-1})
原土	277	135	60CTMAB-膨润土	273	676
	287	52		298	491
	293	34		313	170
	317	22			
20CTMAB-膨润土	273	152	80CTMAB-膨润土	273	937
	278	65		283	431
	298	48		298	344
	317	32		313	259
40CTMAB-膨润土	273	312	100CTMAB-膨润土	273	1119
	283	247		283	343
	298	112		313	274
	313	61			

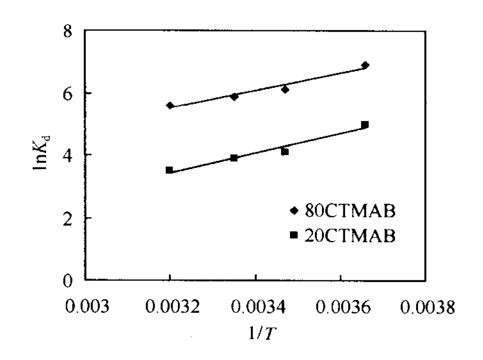


图 4-4　吸附系数（$\ln K_d$）与 $1/T$ 的关系

4.1.3　吸附机制

VOC 在低湿度土壤中的吸附作用包括以下几个部分：①土壤矿物质的表面吸附；②气态形式聚集于土壤颗粒微孔中；③分配作用进入土壤有机质中，其作用大小由土壤有机质的含量及性质决定；④溶解于土壤水形成的水膜中；⑤吸附在气/液界面上。在低湿度土壤中，矿物质的表面吸附作用居主导地位。结果表明，气态苯在膨润土（原土）上的等温吸附曲线呈非线性（图 4-5），吸附作用主要由矿物质表面吸附所致；在有机膨润土上的等温吸附曲线呈线性（图 4-3），吸附系数（K_d）随有机膨润土比表面积的减小而增大，且与有机碳含量（f_{oc}）呈正相关（图 4-6），表明吸附作用中有机质的分配作用占主导地位。

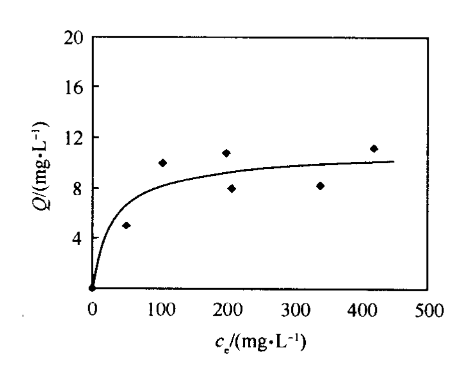


图 4-5　气态苯在原土上的等温吸附曲线

283 K 时，按照苯的饱和蒸气压、水中的溶解度标化（p/p_0、c_e/c_s）后，气态苯和苯溶液在有机膨润土上的等温吸附曲线呈线性（图 4-7），说明气态苯或其水溶液在有机膨润土上的吸附均以分配作用为主。但有机膨润土对气态苯的吸附量大于水溶液中的苯（吸附能力前者约高 10%），两者的吸附机制也有一定差异。在水溶液中有机膨润土表面的活性位点全部被水分子占据，其对苯的吸附作用完全由分配作用所致，而有机膨润土对气态苯的吸附主要由分配作用所致，表面吸附作用也有一定贡献。在实验湿度（RH＝45%）下，有机膨润土中矿物质表面未被水分子占据的活性位点对气态苯能产生表面吸附作用，导致相对浓度较

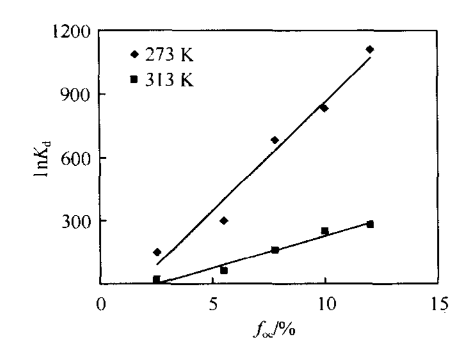


图 4-6 吸附系数（$\ln K_d$）与有机碳含量（f_{oc}）的关系

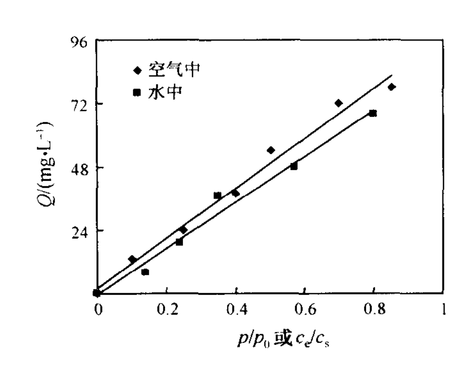


图 4-7 标化后的苯蒸气在 100CTMAB-膨润土中的等温吸附曲线（283K）

低时（p/p_0，c_e/c_s<0.1），气态吸附系数略大于液态吸附系数，相对浓度较大时，两者的吸附系数基本一致。气态苯在原土和有机膨润土上的吸附均为放热反应。气态苯在原土上的吸附热为$-4.66\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$；在有机膨润土上的吸附热为$-13.46\sim-5.56\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

有机膨润土吸附处理有机废气的性能优于吸附处理废水中的有机物，且不存在表面活性剂脱附而造成二次污染等问题。因此，有机膨润土在有机废气吸附处理中有广阔的应用前景。

4.2 有机膨润土对 VOC 吸附选择性和热力学 IGC 研究

考虑到 CPC 含有吡啶环，根据相似相溶原理，CPC-膨润土对含苯环的有机污染物有较好的吸附效果，因此，选择氯代十六烷基吡啶（cetyl pyridinium chloride，CPC）改性的膨润土为代表，研究有机膨润土对 20 种代表性 VOC 吸附性能的差异、吸附热及其与 VOC 性质间的关系，为开发设计新型高效的 VOC 吸附材料提供理论依据。

吸附性能研究的主要任务是测定吸附剂的等温吸附曲线，我们尝试采用反相气相色谱（inverse gas chromatography，IGC）测定法，快速获得各种吸附质的等温吸附曲线。反相气相色谱法是测定吸附剂对不同挥发性有机物吸附平衡快速、可靠的方法，目前主要应用于多孔吸附剂、催化剂等的吸附性能、孔特性以及吸附热等热力学参数、动力学和传质参数的测定[8]。有机膨润土等吸附剂主要通过平衡效应实现有机物的分离，有关吸附性能评价的研究则比较少。有机膨润土对多数有机物的等温吸附曲线为分配型等温线，符合 IGC 测定要求的理想吸附特征，由于吸附机制与多孔吸附剂有差别，因此，需探讨并验证 IGC 方法评

价有机膨润土吸附 VOC 性能的可能性。

IGC 基本原理是向以待测吸附剂为固定相的气相色谱中注入微量有机物，由于色谱曲线上峰高与气相平衡浓度、色谱曲线的峰面积与吸附量之间存在定量关系，可根据色谱曲线、保留时间与等温线之间的定量关系绘制等温吸附曲线，同时根据保留体积计算吸附热。色谱法与常规量热法测定的吸附热数据吻合良好。方法的原理和使用范围文献中有详细介绍[9,10]。我们采用 IGC 中一种比较简捷的冲洗特征点法（elution by characteristic point，ECP）来测定探针分子在吸附剂上的吸附平衡常数。将待研究的吸附剂作为固定相填充到色谱柱中，如果符合理想色谱行为，则根据等温吸附曲线与色谱峰间的对应关系[10]，可通过式(4-2)和式（4-3）求得 VOC 的等温吸附曲线：

$$c_g = \frac{m_a h}{S\omega} \tag{4-2}$$

$$a = \frac{m_a S_a}{mS} \tag{4-3}$$

式中：c_g 为吸附质气相平衡浓度（mol · mL^{-1}）；m_a 为进样量（mol）；h 为 c_g 对应的色谱峰高（mV）；S 为曲线下的面积（mV · min）；a 为吸附量（mol · g^{-1}）；S_a 为色谱峰总面积（mV · min）；m 为吸附剂质量（g）；K_c 为吸附平衡常数（mol · mL^{-1}），即等温吸附曲线的斜率；ω 为换算到柱温的色谱柱出口载气体积流量（mL · min^{-1}）。实验测定的气体流量通过式（4-4）换算：

$$\omega = \frac{3}{2}\frac{T_c}{T_r}\left[\frac{\left(\frac{p_i}{p_o}\right)^2 - 1}{\left(\frac{p_i}{p_o}\right)^3 - 1}\right]\omega' \frac{p_o - p_w}{p_o} \tag{4-4}$$

式中：T_c 为柱温（K）；T_r 为室温（K）；p_i 为柱前压（Pa）；p_o 为出口压力，即大气压（Pa）；ω'为实验测定的载气流量（mL · min^{-1}）；p_w 为测定温度和大气压下水的蒸气压力（Pa）。根据保留体积与温度的关系：

$$\ln V_g = -\Delta H_a/RT + \text{常数} \tag{4-5}$$

式中：V_g 为比保留体积（mL · g^{-1}），ΔH_a 为微分吸附热（J · mol^{-1}）；T 为柱温（K）；R 为摩尔气体常量，即 8.314 J · K^{-1} · mol^{-1}。以 $\ln V_g$ 对 $1/T$ 作图，由斜率可计算出微分吸附热 ΔH_a。

4.2.1 评价方法

1. 吸附剂的制备

实验所用表面活性剂 CPC 及 20 种挥发性有机物均为分析纯，膨润土为钠基膨润土，阳离子交换容量为 100.0 cmol · (kg 土)$^{-1}$。有机膨润土制备方法同前。

制备完毕后，在 105℃下干燥 24 h，然后研磨，过筛，取 60～80 目部分使用。

2. 反相色谱实验

主要仪器：岛津 GC-14B 气相色谱仪，FID 检测器，色谱柱为 2 m×4 mm I. D. 不锈钢柱，载气为高纯氮（纯度≥99.999%），电子分析天平，皂膜流量计，微量进样器（使用前经过校准）。

色谱柱填装：称取色谱柱质量后，均匀填入 CPC-膨润土，将色谱柱安装至气相色谱，在柱温 105℃下通氮气吹扫，直至气相色谱基线平稳，再称色谱柱质量，由色谱柱的前后质量差求出吸附剂质量。

柱流量测定及校正：实验时固定柱前压为 200 kPa，皂膜流量计测定柱后流量，并记录室温和大气压，以计算压力梯度校正因子。

色谱曲线的测定和处理：调节柱温、柱前压至实验所需值，待基线平稳后，用微量进样器进一定量待测有机物液体至气相色谱中（平行进样 3～5 次），用色谱工作站以 50Hz 采样频率记录数据，绘出色谱曲线，将谱图数据分别按式（4-2）、式（4-3）转换成相应的吸附量和气相平衡浓度，作等温吸附曲线，并计算相应的微分吸附热。重复进样，保留时间、峰面积及峰高偏差均小于 5%。实验条件下，所选择的 VOC 的色谱峰均符合 IGC 所要求的前沿陡峭的拖尾峰，即符合理想吸附行为[10]，可见 IGC 法测定评价有机膨润土的吸附性能和吸附热是可行的。

4.2.2 有机膨润土对 VOC 的吸附作用规律

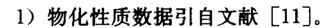
为研究有机膨润土对不同种类挥发性有机物的吸附性能，测定了苯系物、烷烃、氯代烷烃、氯代烯烃、酯、醚、酮等 7 类 20 种常见挥发性有机物的等温吸附曲线。根据反相色谱数据，用吸附量 a（μmol · g^{-1}）对气相平衡浓度 c_g（μmol · mL^{-1}）作图，分别用 Henry 等温式和 Freundlich 等温式拟合，得出吸附等温式常数 K_H、K_F、n，在等温线线性范围的吸附平衡常数即为 K_H。

表 4-3 列出了 VOC 的主要物理化学性质及 80℃时 VOC 在 CPC-膨润土上的吸附等温式系数 K_H、K_F、n。在研究的浓度范围内，吸附平衡常数基本上随饱和蒸气压的增加而减小，随沸点的升高而增大，对同类有机物而言，吸附平衡常数随相对分子质量的增大而增大；对不同种类有机物而言，沸点、蒸发热大，其吸附平衡常数也较大。

有机物的分子结构对吸附性能也有较大影响。图 4-8 给出了 80℃时苯系物在 CPC-膨润土上的等温吸附曲线，从吸附平衡常数（即等温吸附曲线斜率）来看，CPC-膨润土对苯系物的吸附能力总体随相对分子质量的增大而增大，但对异构体有选择性，碳原子数相同的乙苯和二甲苯中，吸附能力依次为邻二甲苯>间二甲苯>乙苯>对二甲苯。

表 4-3　VOC 物理化学性质及 CPC-膨润土对 VOC 的等温吸附式[1)]

VOC	分子质量/ $(g \cdot mol^{-1})$	沸点/ K	沸点蒸发热/ $(kJ \cdot mol^{-1})$	饱和蒸气压/ kPa	Henry 等温式 $a=K_H c_g$		Freundlich 等温式 $a=K_F c_g^{1/n}$		
					K_H	r^2	K_F	n	r^2
苯	78.11	353.2	30.75	100.1	103.9	0.999	127.1	1.0	0.998
甲苯	92.14	383.8	33.59	38.61	168.8	0.999	178.2	1.0	0.998
乙苯	106.2	409.4	35.91	16.70	290.5	0.999	413.0	1.0	0.998
对二甲苯	106.2	411.5	35.92	15.70	281.5	0.999	387.5	1.0	0.998
间二甲苯	106.2	412.3	36.33	15.05	358.2	0.999	458.6	1.0	0.997
邻二甲苯	106.2	417.6	37.00	12.56	394.4	0.999	886.1	1.0	0.997
二氯甲烷	84.93	312.9	28.38	351.5	93.4	0.996	124.7	1.0	0.996
三氯甲烷	119.4	334.3	29.79	182.8	114.7	0.997	88.1	1.2	0.998
四氯化碳	153.8	349.8	29.84	20.19	37.9	0.997	62.1	1.0	0.997
四氯乙烯	165.8	394.4	34.34	27.30	109.9	0.999	162.3	1.0	0.998
环己烷	84.16	353.9	29.89	98.57	20.9	0.998	11.3	1.1	0.999
正己烷	86.18	341.9	29.11	140.2	10.3	0.997	6.3	1.0	0.999
正庚烷	100.2	371.6	31.73	19.70	22.2	0.998	12.8	1.0	0.999
正辛烷	114.2	398.8	34.77	22.98	56.7	0.999	21.9	1.1	0.940
异辛烷	114.2	372.4	31.02	56.56	22.8	0.997	26.9	1.0	0.998
乙酸丁酯	116.2	399.2	36.51	21.43	217.2	0.999	307.7	1.0	0.998
乙酸乙酯	88.11	350.2	32.23	110.4	64.3	0.997	39.7	1.0	0.999
乙醚	74.12	307.6	27.09	394.3	7.9	0.996	0.9	1.2	0.998
丙酮	58.08	329.4	29.79	214.4	69.4	0.996	51.5	1.0	0.997
甲基异丁基酮	100.2	389.6	35.82	29.66	183.8	0.998	608.7	0.9	0.995


1）物化性质数据引自文献 [11]。

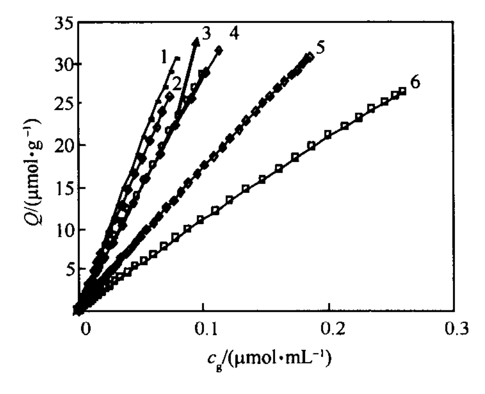


图 4-8　苯系物在 CPC-膨润土上的等温吸附曲线

1. 邻二甲苯　2. 间二甲苯　3. 乙苯　4. 对二甲苯　5. 甲苯　6. 苯

80℃时五种烷烃的等温吸附曲线如图 4-9 所示。正烷烃中，吸附平衡常数的大小顺序为正辛烷＞正庚烷＞正己烷，即随着碳原子数的增加，吸附能力增强；环己烷的吸附平衡常数介于正庚烷和正己烷之间，环烷烃吸附平衡常数大于相同碳原子数的正烷烃；正辛烷吸附平衡常数大于异辛烷，意味着正烷烃比相同碳原子数的支链烷烃更易被有机膨润土吸附；苯和环己烷的沸点、蒸发热、饱和蒸气压非常接近，但吸附平衡常数相差很大，说明分子结构是影响吸附性能的重要因素，芳烃比环烷烃更易被吸附。

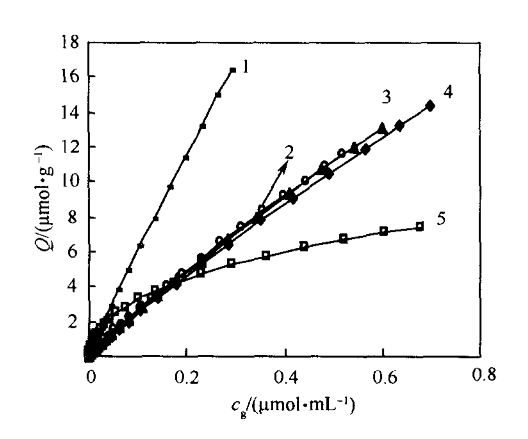


图 4-9 烷烃在 CPC-膨润土上的等温吸附曲线

1. 正辛烷 2. 异辛烷 3. 正庚烷 4. 环己烷 5. 正己烷

三种氯代烷烃的吸附能力顺序为三氯甲烷＞二氯甲烷＞四氯化碳，与它们的蒸气压和沸点顺序不一致，四氯化碳的饱和蒸气压和沸点均远低于三氯甲烷和二氯甲烷，但它的吸附平衡常数却低得多；从表 4-3 吸附平衡常数数据可看出，酯类、酮类、醚类的吸附平衡常数也与相对分子质量有关，相对分子质量较大，吸附平衡常数较大，平衡常数的变化与沸点、饱和蒸气压及蒸发热有密切关系。

为比较不同温度下有机膨润土对有机物吸附平衡常数的变化，实验测定了苯、环己烷、正己烷、正庚烷、正辛烷及异辛烷在不同温度下的等温吸附曲线，按 Henry 等温式和 Freundlich 等温式拟合的各常数如表 4-4 所示。由表可知，各种有机物吸附平衡常数均随温度的升高而降低，说明这些有机物在 CPC-膨润土上的吸附属于放热反应，不同有机物吸附能力受温度的影响不同。吸附质分压很小，等温吸附曲线处于亨利区时吸附平衡常数与保留体积的关系为：$K_c(\mathrm{mL \cdot g^{-1}}) = V_g(\mathrm{mL \cdot g^{-1}})$，温度对吸附平衡常数的影响可由式（4-5）描述[8]，即吸附平衡常数受温度的影响取决于吸附热大小。

表 4-4　不同温度下有机物的吸附等温式

VOC	温度/℃	Henry 等温式 K_H	Henry 等温式 r^2	Freundlich 等温式 K_F	Freundlich 等温式 n	Freundlich 等温式 r^2	VOC	温度/℃	Henry 等温式 K_H	Henry 等温式 r^2	Freundlich 等温式 K_F	Freundlich 等温式 n	Freundlich 等温式 r^2
正庚烷	30	78.6	0.991	30.9	1.1	0.997	正辛烷	30	266.4	0.994	211.4	1.0	0.996
	40	54.9	0.994	26.7	1.1	0.998		40	177.5	0.997	136.5	1.0	0.998
	60	38.9	0.998	27.3	1.0	0.999		60	109.6	0.999	101.4	1.0	0.997
	80	22.2	0.998	12.8	1.0	0.999		80	56.7	0.999	21.9	1.1	0.940
	100	13.1	0.998	8.4	1.0	0.999		100	31.6	0.999	17.7	1.1	0.997
环己烷	40	38.4	0.992	17.6	1.1	0.997	异辛烷	40	54.7	0.992	6.5	1.1	0.999
	60	35.0	0.997	24.3	1.0	0.998		60	39.0	0.997	12.9	1.0	0.999
	80	20.9	0.998	11.3	1.1	0.999		80	22.8	0.997	26.9	1.0	0.998
	100	13.2	0.998	6.1	1.1	1.000		100	13.7	0.998	13.1	1.1	0.998
正己烷	30	28.0	0.988	6.4	1.1	0.997	苯	60	195.6	0.998	284.4	1.0	0.997
	40	20.8	0.992	6.5	1.1	0.998		80	103.9	0.999	127.1	1.0	0.998
	60	16.5	0.996	9.0	1.1	0.999		100	59.2	0.999	78.5	1.0	0.998
	80	10.3	0.997	6.3	1.0	0.999							
	100	6.6	0.998	2.1	1.1	0.999							

4.2.3　有机膨润土/VOC 吸附体系的热力学

由色谱法测得的吸附热为微分吸附热，反映的是覆盖度趋于零时的吸附热，即初始吸附热，根据式（4-5）可计算得到有机膨润土对有机物的吸附热。

吸附热与有机物沸点和沸点蒸发热的对比如表 4-5 所示。CPC-膨润土对所选择

表 4-5　VOC 在 CPC-膨润土上的吸附热[1)]

VOC	沸点/K	沸点蒸发热/(kJ·mol⁻¹)	吸附热 $-\Delta H_a$/(kJ·mol⁻¹)	VOC	沸点/K	沸点蒸发热/(kJ·mol⁻¹)	吸附热 $-\Delta H_a$/(kJ·mol⁻¹)
苯	353.2	30.75	29.59	环己烷	353.9	29.89	22.63
甲苯	383.8	33.59	31.55	正己烷	341.9	29.11	22.01
乙苯	409.4	35.91	32.88	正庚烷	371.6	31.73	27.35
对二甲苯	411.5	35.92	33.19	正辛烷	398.8	34.77	32.67
间二甲苯	412.3	36.33	35.47	异辛烷	372.4	31.02	25.92
邻二甲苯	417.5	37.00	35.08	乙酸丁酯	399.2	36.51	37.77
二氯甲烷	312.9	28.38	31.49	乙酸乙酯	350.2	32.23	29.95
三氯甲烷	334.3	29.79	30.32	乙醚	307.6	27.09	14.59
四氯化碳	349.8	29.84	23.13	丙酮	329.4	29.79	30.86
四氯乙烯	394.4	34.34	30.26	甲基异丁基酮	389.6	35.82	34.19

1）沸点和蒸发热数据引自文献［11］。

的 VOC 微分吸附热范围在－37.77～－14.59 kJ·mol⁻¹之间，并随沸点的升高而增大，绝对值大小与沸点蒸发热相当，但大部分比蒸发热稍低，表明有机物在膨润土上的吸附结合力较小，而吸附结合力大小决定了热脱附再生的难易和能耗，因而吸附热较低的有机膨润土比较适合于热脱附再生。对比吸附热和吸附平衡常数还可发现，吸附热大的有机物更易于被吸附，温度对吸附的影响也越大。

图 4-10 和图 4-11 分别为苯在不同吸附剂上的吸附热和 CPC-膨润土、活性炭对不同有机物的吸附热（其他吸附剂的热数据引自文献 [1,5]）。结果表明，CPC-膨润土对苯的吸附热为－29.59 kJ·mol^{-1}，小于常见吸附剂，仅比 Al_2O_3 和灼烧 Al_2O_3 稍高，对苯的吸附热不足一般分子筛和活性炭的一半。有机膨润土对有机物的吸附机制不同于活性炭等常见吸附剂，不是单一的表面吸附过程。研究表明，有机膨润土对有机物的吸附可分为表面吸附和分配作用，其中表面吸附作用的贡献很小，吸附主要是以分配作用为主。因而，构成吸附主要部分的分配作用的热效应小于表面吸附过程的热效应。

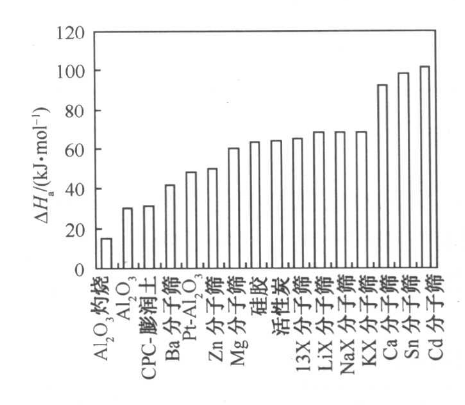


图 4-10　苯在不同吸附剂上的吸附热

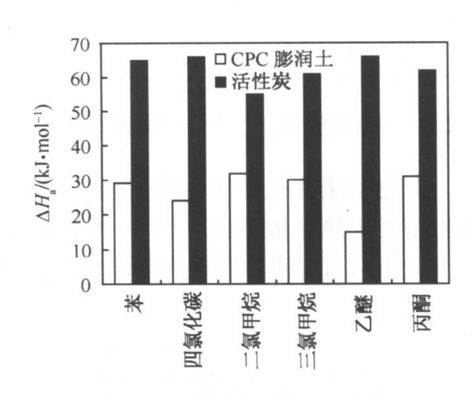


图 4-11　VOC 在 CPC-膨润土和活性炭上的吸附热

4.2.4　有机膨润土对 VOC 的吸附选择性

有机膨润土对挥发性有机物具有较好的吸附选择性。表 4-6 比较了各有机物

表 4-6　各有机物相对于苯的吸附能力1)

VOC	邻二甲苯	间二甲苯	乙苯	对二甲苯	乙酸丁酯	甲基异丁基酮	甲苯	三氯甲烷	四氯乙烯	苯
K_R	3.8	3.4	2.8	2.7	2.1	1.8	1.6	1.1	1.1	1.0
VOC	二氯甲烷	丙酮	乙酸乙酯	正辛烷	四氯化碳	异辛烷	正庚烷	环己烷	正己烷	乙醚
K_R	0.9	0.7	0.6	0.5	0.4	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1

1）K_R 为各有机物吸附平衡常数 K 与苯吸附平衡常数之比。

与苯的吸附平衡常数的比值，如以苯为参照，则所研究的有机物，可按吸附能力大小分为两类，CPC-膨润土对苯系物和相对分子质量较大的酮类、酯类及氯代烯烃有相对较强的吸附能力，对烷烃、醚类及相对分子质量较小的酮和酯的吸附能力则相对较弱。

4.3　吸附机制的线性溶剂化能表征

尽管有机膨润土具有吸附处理 VOC 废气的潜力，在设计和选择有机膨润土吸附体系时，至少需要解决以下问题：①适宜用有机膨润土处理的 VOC 类型，即选择性的问题，因为研究表明[12,13]，有机膨润土对有机物的吸附有较强选择性，故有必要确定典型有机膨润土对不同类型 VOC 的吸附性能差异；②根据吸附/分配等吸附模型，已经明确有机物在有机膨润土层间表面活性剂形成的疏水层内的分配作用大于表面吸附作用，成为吸附作用的主要组成部分，但即便对有机膨润土这种有机质化学组成很单一的有机-无机材料，仍然难以确定各种吸附作用的相对贡献，从而难以预测其吸附性能，故有必要从不同角度考察不同吸附作用力对吸附作用的相对贡献；③还未能做到通过有机物的物化性质参数计算或估计不同性质有机物在有机膨润土上的吸附平衡常数。

目前，定量结构与活性相关（quantitative structure-activity relationship，QSAR）模型已广泛应用于预测化学品的生态风险，以筛选优先监控的污染物[14]。由 Abraham 等发展的线性溶剂化能相关性（linear solvation energy relationship，LSER）也被公认是一种十分有效的 QSAR 模式，越来越受到人们的重视[15]。Kamlet 等[16]指出，化学品的许多性质都取决于溶质与溶剂间的相互作用，因而可以通过 LSER 方程式预测化学品的水溶性、辛醇/水分配系数、在血液与机体间的溶解和分配性能、高效液相色谱保留值以及其对各种生物的毒性。大量文献[17~19]表明，LSER 方法有着辛醇/水分配系数法和分子连接性指数法等其他 QSAR 方法不可比拟的优越性，即对化学品的广泛适用性和预测的精确性。同时在 LSER 方法应用中遇到的参数难以获得的困难，也正随着各种估算规则的出现而得以解决。

LSER 方法是一种评估吸附剂-吸附质相互作用机制和选择性的理想方法。根据 LSER 方程各项参数的相对大小可以了解不同溶质-溶剂（如果是描述吸附过程则为吸附剂）间相互作用对整个分配作用（吸附作用）的相对贡献[20]。以往研究中 LSER 方程主要用于描述或解释有机物在两相间的分配平衡，如表征气态有机物在聚合物中的溶解性[21]、有机物在可溶性有机质（dissolved organic matter）上的吸附[22,23]，气-液色谱固定相的分配作用[24~26]、气体与固体颗粒间的分配作用[27]、固体吸附剂对气体的吸附作用[28~31]等。Goss 和 Schwarzen-

bach[32]对应用 LSER 评估有机物的分配平衡做了全面的评述。

典型的 LSER 方程[32]如下：

$$\lg SP = c + rR_2 + s\pi_2^H + a\sum\alpha_2^H + b\sum\beta_2^H + l\lg L^{16} \quad (4\text{-}6)$$

式中的每一项代表一种传质相关过程中的分子相互作用力的相对贡献。其中，lgSP 是因变量，SP 可以是给定吸附剂上一种吸附质的特性，对于 VOC 在吸附剂上的吸附而言，SP 可以是 VOC 在气-固两相间的吸附平衡常数 K_c，K_c 的大小表示吸附剂对特定吸附质的吸附能力。K_c 可以由式（4-7）求得

$$K_c = (a/c_g);\ c_g \to 0 \quad (4\text{-}7)$$

式中：a 为吸附量（mol · g^{-1}）；c_g 为吸附质的气相浓度（mol · mL^{-1}）。

表 4-7 列出了式（4-6）中的解释变量（溶剂化参数）和相应系数的定义。上述溶剂化参数可以从吸附质的物理化学性质和热力学参数计算或实验测得，可从文献[24,33,34]中查到常见有机物的溶剂化参数。这样，只需选择足够的多种不同性质的吸附质，测定它们在待研究吸附剂上的吸附平衡常数 K_c，然后与各吸附质的溶剂化参数进行多元线性回归，获得常数项（c，r，s，a，b，l）的具体值，即可得出吸附剂的类似式（4-6）的 LSER 方程。

表 4-7 式（4-6）中各解释变量和系数的定义

项目	定义
系数	
c	多元回归产生的常数项，可以理解为未知作用力的贡献
r	表示吸附剂通过 π-/n-电子对与吸附质作用的能力
s	表示吸附剂的极化/偶极作用能力
a	表示吸附剂的氢键碱性
b	表示吸附剂的氢键酸性
l	表示吸附剂形成空穴（cavity）和弥散作用（dispersion interaction）的能力
解释变量	
R_2	过剩摩尔折射率（excess molar refractivity），反映吸附质通过 π-/n-电子对与吸附剂作用的能力
π_2^H	表示吸附质的极化/偶极作用能力
$\sum\alpha_2^H$	表示吸附质的氢键酸性
$\sum\beta_2^H$	表示吸附质的氢键碱性
$\lg L^{16}$	298 K 时的 Ostwald 分配系数，例如，吸附质在正十六烷中的分配系数，反映通过空穴/弥散作用与吸附剂作用的能力

利用 LSER 方法，可根据其相互作用的参数，通过实验测定的气-固分配系数，估计特定吸附剂对不同吸附质的吸附性能。气-固分配系数可以通过多种静

态、动态的方法来测定。为实现快速测定多种吸附质在同一种吸附剂上的吸附系数，采用 ECP 法测定不同 VOC 在 CTMAB 膨润土上的吸附系数。

我们试图应用 LSER 理论，以 CTMAB-膨润土为例，探讨其吸附 VOC 时的相互作用、机制组成及其与吸附性能间的关系。拟采用 IGC 法测定探针分子与目标吸附剂之间的吸附平衡常数，并通过多元线性回归分析得出 CTMAB-膨润土的 LSER 方程特征参数，从而为预测评价有机膨润土的吸附性能探索一条切实可行的方法，为开发新型高效的 VOC 吸附材料提供科学依据和技术支持。

4.3.1 评价方法

1. 吸附剂制备及基本性质表征

实验所用膨润土原土为浙江临安的钠基膨润土，CEC 为 82 $cmol \cdot kg^{-1}$。使用前研磨、过 100 目筛，未经提纯。用于制备有机膨润土的 CTMAB 为分析纯试剂。有机膨润土的制备方法与前面相同。所用 CTMAB 物质的量相当于 1.0 CEC，即 30 gCTMAB·（100 g 膨润土）$^{-1}$。有机膨润土制备完毕后在电热干燥箱中 105 ℃干燥 24 h，然后研磨、过筛。为保证吸附柱内吸附传质过程不受内扩散效应的影响，取 60～80 目部分备用。

按“沉积岩中总有机碳的测定”标准方法（SY/T 5116-1997），用 LECO CS-344 碳硫测定仪测定有机膨润土和原土的有机碳含量。底面间距用日本理学 Rigaku D/max-2550PC 型 X 射线衍射仪测定，CuK_α 辐射，管电压 40 kV，管电流 300 mA，2θ 扫描范围 0.5°～30°，扫描速度 4°（2θ）$\cdot min^{-1}$，DS/SS 可变狭缝；温度为室温，相对湿度 60%～70%；采用固体粉末压片制样。用 OMNI-SORP-100CX 自动吸附仪测定 CTMAB-膨润土和原土的比表面积（BET-N_2），测定前吸附剂在 105℃下真空脱气 16 h。比表面积和孔容数据以及有机碳含量数据如表 4-8 所示。其中，比表面积用多点 BET 法计算，孔容用 BJH 法由等温线脱附分支计算。

表 4-8　CTMAB-膨润土和原土的基本性质

吸附剂	底面间距/nm	有机碳含量 f_{oc}/%	N_2-BET 表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔容/($mL \cdot g^{-1}$)
原土	1.227	0.06	22.5	0.066
CTMAB-膨润土	1.898	11.47	7.9	0.015

2. 探针分子性质与选择

考虑以下三个标准[20,29]，选择 22 种代表性的 VOC 作为探针分子：①选择

的 VOC 尽可能覆盖常见种类，且有代表性，涉及的主要种类有苯系物(BTEX)、正烷烃、异构烷烃、环烷烃、氯代烷烃和烯烃、醇、醛、酮等；②探针分子的溶剂化参数值应有较大覆盖范围，防止多元线性回归的各变量出现自相关；③探针分子在色谱实验条件下的保留时间合理，不能过长或过短，以保证 ECP 数据的可靠性，同时色谱峰形应满足 ECP 方法的要求。另外，选择了 5 种不同性质的 VOC，即丙酮、二氯甲烷、乙酸乙酯、乙醚和正丙醇分别作为 5 类常见 VOC（酮、氯代烷烃、酯、醚和醇）的代表，以验证预测结果的有效性。所用的探针分子均为分析纯试剂，不经提纯使用。预备实验表明，所用试剂在色谱实验中杂质峰对实验结果的影响可以忽略。选择的探针分子及其溶剂化参数如表 4-9 所示。

表 4-9　实验选择的探针分子及其溶剂化参数

探针分子	R_2	π_2^H	$\sum \alpha_2^H$	$\sum \beta_2^H$	$\lg L^{16}$
苯	0.610	0.59	0.00	0.14	2.803
甲苯	0.601	0.55	0.00	0.14	3.344
乙苯	0.613	0.53	0.00	0.15	3.765
p-二甲苯	0.613	0.51	0.00	0.17	3.858
o-二甲苯	0.663	0.51	0.00	0.17	3.937
m-二甲苯	0.623	0.51	0.00	0.17	3.864
1-氯苯	0.718	0.65	0.00	0.07	3.657
正己烷	0.000	0.00	0.00	0.00	2.688
正庚烷	0.000	0.00	0.00	0.00	3.173
正辛烷	0.000	0.00	0.00	0.00	3.677
环己烷	0.305	0.00	0.00	0.00	2.913
甲醇	0.278	0.40	0.37	0.41	0.922
乙醇	0.246	0.40	0.33	0.44	1.485
1-丁醇	0.224	0.40	0.33	0.45	2.601
1-戊醇	0.219	0.40	0.33	0.45	3.106
1-丙醇	0.236	0.40	0.33	0.45	2.097
乙酸乙酯	0.106	0.55	0.00	0.45	2.376
乙酸丁酯	0.071	0.55	0.00	0.45	3.379
乙醚	0.041	0.27	0.00	0.45	2.061
二氯甲烷	0.387	0.57	0.10	0.05	2.019
三氯甲烷	0.425	0.58	0.20	0.02	2.480
四氯化碳	0.458	0.28	0.00	0.00	2.823
1,1,2-三氯乙烯	0.524	0.53	0.12	0.03	2.997
丙酮	0.179	0.71	0.04	0.50	1.760
环己酮	0.403	0.76	0.00	0.52	3.615
吡啶	0.794	0.87	0.00	0.62	3.003
水	0.000	0.45	0.82	0.35	0.260

3. IGC 测定

用带热导检测器的 Agilent 1790T 气相色谱仪测定吸附平衡常数，载气为 99.999%高纯氮，载气流量一般为 30 mL · min^{-1}，并根据吸附质的保留时间略作调整，实际值用 100 mL 皂膜流量计测定，平行测定三次，取平均值，并记录测定时的室温 T_r 和大气压 p_A，并由式（4-4）换算为柱温下的流量[35]。

在色谱进样口与色谱柱之间增加 YB-150 型标准压力表（±0.002 MPa）以测定色谱柱进口压力 p_i。忽略 TCD 检测器造成的压降，则出口压力为实验时的大气压，从置于室内的空盒气压表读取。

色谱柱为长 0.6 m、直径 3 mm 的不锈钢层析柱，装填吸附剂前，先以 10% 氢氧化钠溶液浸泡，抽洗除去管壁内可能存在的油污，然后用自来水冲洗至中性，再用 1∶20 盐酸重复处理一次以降低柱内壁的吸附作用，接着以蒸馏水洗至中性，热空气吹干。将填充吸附剂的色谱柱安装到色谱仪上，在柱温 110 ℃、载气流量 20 mL · min^{-1} 条件下预处理 48 h。实际填充吸附剂质量按预处理之后的质量减去空柱和两端所塞的石英棉质量计算。

由于在较低柱温（如环境温度下）时，部分探针分子的色谱保留时间过长，峰形不理想，难以用 ECP 方法准确测定，故选择较高柱温［(80±0.1)℃］进行实验，实验表明，此温度下，所选择探针分子的色谱峰均能满足计算需要。进样口温度和检测器温度分别为 120 ℃和 180 ℃。根据探针分子的性质，通过实验确定进样量（0.1～5.0 μL）。3～5 次进样的保留时间最大误差小于 5%。检测器灵敏度设置为高灵敏度。色谱数据用 Super 2000 色谱工作站记录，然后将时间-响应值数据转移至 Original 5.0 进行计算，将色谱峰转换为等温吸附曲线并由式（4-2）、式（4-3）计算吸附平衡常数 K_c。

4.3.2　LSER 方程的多元统计分析

通过 ECP 方法获得 80℃时，22 种探针分子在 CTMAB-膨润土上的吸附平衡常数值如表 4-10 所示。将实验测定的平衡常数与探针分子的溶剂化参数用 SPSS 10.0 进行多元线性回归，可以得到 CTMAB-膨润土的 LSER 方程：

$$\lg K_c = 0.434 + 0.968R_2 - 0.0886\pi_2^H + 2.170\sum\alpha_2^H + 1.611\sum\beta_2^H + 0.417\lg L^{16} \tag{4-8}$$

$r = 0.913$，$r^2 = 0.833$，s.d. $= 0.255$，$f = 15.967$，$n = 22$，D-W $= 1.680$

式中：r 为相关系数，r^2 为相关系数平方，即样本决定系数（sample decisive coefficient）；s.d. 为回归标准偏差；n 为样本数量；D-W 为用于检验残差序列独立性的 Durbin-Watson 值。

表 4-10　不同 VOC 在 CTMAB-膨润土上的吸附平衡常数实验值与计算值

类别	VOC	$K_c/(mL \cdot g^{-1})$	$\lg K_c$		误差/%
			实验值	计算值	
探针分子	苯	241.2	2.38	2.37	−0.66
	甲苯	413.3	2.62	2.59	−1.10
	乙苯	749.6	2.87	2.79	−2.85
	p-二甲苯	781.5	2.89	2.87	−0.94
	o-二甲苯	1099	3.04	2.95	−3.10
	m-二甲苯	1263	3.10	2.88	−7.21
	1-氯苯	1488	3.17	2.71	−14.57
	正己烷	31.76	1.50	1.56	3.57
	正庚烷	60.35	1.78	1.76	−1.26
	正辛烷	126.8	2.10	1.97	−6.38
	环己烷	70.53	1.85	1.94	5.19
	甲醇	524.8	2.72	2.51	−7.54
	乙醇	472.6	2.67	2.68	0.22
	1-丁醇	1688	3.23	3.14	−2.65
	1-戊醇	984.4	2.99	3.35	11.86
	乙酸丁酯	846.8	2.93	2.59	−11.60
	三氯甲烷	118.6	2.07	2.30	10.71
	四氯化碳	56.49	1.75	2.03	15.88
	1,1,2-三氯乙烯	127.6	2.11	2.45	16.54
	环己酮	482.0	2.68	3.10	15.60
	吡啶	2121	3.33	3.37	1.45
	水	940.7	2.97	2.85	−4.21
检验吸附	丙酮	156.4	2.19	2.17	−1.14
	二氯甲烷	144.8	2.16	1.90	−12.14
	乙酸乙酯	246.3	2.39	2.20	−7.90
	乙醚	54.32	1.73	2.03	17.15
	1-丙醇	1230	3.09	2.94	−4.76

表 4-11　LSER 方程多元线性回归的 ANOVA 分析结果

类别	平方和	自由度	均方	*F* 值	*P* 值
回归	5.209	5	1.042	15.970	0.000
残差	1.044	16	0.06524		
总和	6.253	21			

用方差分析 F-检验判断方程回归显著性，ANOVA 如表 4-11 所示。$F=15.970>F_{\alpha}(p, n-p-1)=F_{0.01}(5, 16)=4.44$，且显著性 P 值接近于零，表明回归方程显著。样本决定系数 $r^2=0.833$，说明因变量 $\lg K_c$ 的主要差异来自解释变量（溶剂化参数）。D-W 值小于 10 说明回归产生的残差来源于随机误差，独立于各解释变量。

CTMAB-膨润土的 LSER 方程回归系数（c，r，s，a，b 和 l）与 t 检验和共线性诊断（方差膨胀因子，VIF）结果同列在表 4-12 中。作为对比，商品活性炭的 LSER 系数[30]也列入表中。t 检验结果（β，t，显著性）表明，除 π_2^H 外的其他解释变量对因变量（$\lg K_c$）均有显著影响，并且显著性顺序如下：$\sum\alpha_2^H>\lg L^{16}>\sum\beta_2^H>R_2$，因此，$\pi_2^H$ 从统计角度来看极化/偶极作用对 CTMAB-膨润土吸附 VOC 的贡献可以忽略。为保证 LSER 的结构合理、便于比较，以及识别影响吸附作用的主要机制，对所有变量（包括 π_2^H）均不作剔除。各解释变量的 VIF 值均小于 10，说明解释变量间没有明显的共线性[36]。

表 4-12　CTMAB-膨润土 LSER 方程回归系数

解释变量	偏回归系数		标准偏回归系数 β	t	显著性	B 的 95%置信区间	共线性统计 VIF[1)]
	B	标准差					
（常数）	0.434	0.38		1.140	0.271	−0.373～1.240	
R^2	0.968	0.422	0.461	2.295	0.036	0.074～1.862	3.871
π_2^H	−0.089	0.502	−0.039	−0.177	0.862	−1.152～0.975	4.755
$\sum\alpha_2^H$	2.170	0.555	0.826	3.909	0.001	0.993～3.346	4.275
$\sum\beta_2^H$	1.611	0.419	0.603	3.842	0.001	0.722～2.499	2.357
$\lg L^{16}$	0.417	0.113	0.730	3.690	0.002	0.178～0.657	3.746

1）方差膨胀因子。

注：商品活性炭的 LSER 方程的系数[30]：c 为−2.69；r 为−1.58；s 为 0.00；a 为 2.47；b 为 1.83；l 为 1.630。

4.3.3　LSER 方程常数与有机膨润土性质的关系

LSER 方程的系数可用来表征特定固定相（stationary phase）的物理化学性质。根据回归系数的显著性检验结果，解释变量 π_2^H（常数为 s）从统计意义上说是不显著的，说明 CTMAB-膨润土的极化/偶极能力与其他作用相比是可以忽略的。同样文献报道的商品活性炭的 LSER 结果也显示活性炭缺乏极化/偶极能力。r 值为正，表明 CTMAB-膨润土可以通过 π-/n-电子对与吸附质相互作用，而活性炭的 r 值为负，原因是存在孤电子对排斥作用[31]。CTMAB-膨润土与活性炭类似的地方是 a、b 值均为正值，因而两种吸附剂均可以通过氢键酸/碱作用

力与吸附质产生相互作用，即在吸附时既可是氢键给体也可是氢键受体。CTMAB-膨润土和活性炭的 l 值均较大，分别为 0.418 和 1.630，分离同系物的能力较强。根据解释变量的显著性，CTMAB-膨润土潜在的吸附作用力按相对贡献大小为氢键碱>空穴和弥散作用>氢键酸>π-/n-电子对。

4.3.4 CTMAB-膨润土吸附不同种类 VOC 的作用机制

将各 VOC 的溶剂化参数代入式（4-8）中，分别与对应的系数相乘，即可得出 CTMAB-膨润土对不同 VOC 的相互作用强度，结果见表 4-13。因为 LSER 方程中的每一项代表一种相互作用机制，从而可以分析主导 CTMAB-膨润土吸附 VOC 的机制及其相对贡献。对一定的吸附质-吸附剂体系，某一相互作用机制在总吸附作用中所占的比例不仅与吸附剂有关，也与吸附质的溶剂化参数有关，是两者的线性组合。由表 4-13 中的数据可见，在所有的吸附质与 CTMAB-膨润土的相互作用中，$s\pi_2^H$ 几乎都是很小的负值或零，说明 CTMAB-膨润土吸附 VOC 时不存在极化/偶极作用，即使有也可以忽略。

表 4-13 CTMAB-膨润土吸附 VOC 的相互作用项大小

VOC	π-/n-电子对作用 rR_2	极化/偶极作用 $s\pi_2^H$	氢键碱作用 $a\sum\alpha_2^H$	氢键酸作用 $b\sum\beta_2^H$	空穴/弥散作用 $l\lg L^{16}$
苯	0.59	−0.05	0.00	0.22	1.17
甲苯	0.58	−0.05	0.00	0.22	1.40
乙苯	0.59	−0.05	0.00	0.24	1.57
p-二甲苯	0.59	−0.04	0.00	0.27	1.61
o-二甲苯	0.64	−0.04	0.00	0.27	1.65
m-二甲苯	0.60	−0.04	0.00	0.27	1.62
1-氯苯	0.69	−0.06	0.00	0.11	1.53
正己烷	0.00	0.00	0.00	0.00	1.12
正庚烷	0.00	0.00	0.00	0.00	1.33
正辛烷	0.00	0.00	0.00	0.00	1.54
环己烷	0.29	0.00	0.00	0.00	1.22
甲醇	0.27	−0.03	0.81	0.66	0.39
乙醇	0.24	−0.03	0.72	0.71	0.62
1-丁醇	0.22	−0.03	0.72	0.72	1.09
1-戊醇	0.21	−0.03	0.72	0.72	1.30
乙酸丁酯	0.07	−0.05	0.00	0.72	1.41
三氯乙烷	0.41	−0.05	0.44	0.03	1.04
四氯化碳	0.44	−0.02	0.00	0.00	1.18
1,1,2-三氯乙烯	0.51	−0.05	0.26	0.05	1.25
环己酮	0.39	−0.07	0.00	0.84	1.51
吡啶	0.77	−0.08	0.00	1.00	1.26
水	0.00	−0.04	1.78	0.56	0.11

对 7 种苯系物的吸附而言，$a\sum\alpha_2^H$ 为 0，即氢键碱作用对吸附作用没有贡献。$l\lg L^{16}$的大小显示，空穴/弥散作用是苯系物分子在 CTMAB-膨润土上吸附的主要作用力。另外，π-/n-电子对和氢键酸作用也对吸附过程产生一定程度的影响，rR_2 值范围为 0.58 到 0.69，$b\sum\beta_2^H$ 范围从 0.11 到 0.27，可见这两种作用的影响远不如空穴/弥散作用。

从 LSER 方程计算结果来看，空穴/弥散作用是正烷烃在 CTMAB-膨润土上吸附的唯一作用机制；由于分子结构和性质与正烷烃的差异，环烷烃的吸附作用机制，除了空穴/弥散作用外，其 rR_2 为 0.29，说明 π-/n-电子对作用也对环烷烃的吸附有贡献，但与空穴/弥散作用相比要小得多。

对短碳链的甲醇和乙醇的吸附来说，相对贡献最大的不是空穴/弥散作用，而是氢键碱作用，各作用机制的相对贡献大小顺序如下：氢键碱作用＞氢键酸作用≈空穴/弥散作用＞π-/n-电子对作用。但是对碳链更长的 1-丁醇和 1-戊醇而言，吸附作用机制相对贡献大小顺序为空穴/弥散作用＞氢键碱作用＞氢键酸作用≈π-/n-电子对作用。由此说明，吸附质分子碳链长度越大，空穴/弥散作用所产生的作用也越大，即与长碳链分子间的作用更显著（空穴/弥散作用是用吸附质在正十六烷与气相间的分配平衡常数来表示的）。

同理可知，乙酸丁酯的主要吸附作用来自空穴/弥散作用和氢键酸作用，以空穴/弥散作用为主。三种氯代烃的主要吸附作用为空穴/弥散作用和 π-/n-电子对，同时，氢键碱作用也有一定影响。环已酮和吡啶的吸附作用机制构成类似，主要的相互作用类型依次是空穴/弥散 ＞氢键酸 ＞π-/n-电子对。

总之，空穴/弥散作用是 CTMAB-膨润土吸附大部分气态 VOC 的主要分子间作用机制，除非吸附质具有很强的形成氢键的能力或与吸附剂间特别容易发生 π-/n-电子转移，而极化/偶极作用对各种 VOC 在 CTMAB-膨润土上的吸附都可以忽略，原因应该与吸附剂的结构有关，膨润土经有机化改性之后，表面主要被长碳链构成的 $CTMA^+$ 覆盖，因而吸附质分子与吸附剂的作用主要发生在季铵盐阳离子的烷基链部分，而烷基部分的极化/偶极能力较差。显然，π-/n-电子对作用能否对吸附质的吸附产生贡献取决于吸附质分子是否含有 π-/n-电子对；与氢键有关的两种作用则取决于吸附质分子能否作为氢键受体（HBA）或氢键给体（HBD）[28]。

湿度是影响有机物在吸附剂上吸附行为的重要影响因素之一，故特别关注了水在 CTMAB-膨润土上的吸附行为。固体吸附剂对水分子的吸附主要与其表面极性和孔结构两方面的因素有关。亲水性表面一般具有较强的极性，对低蒸气压的水分有较明显的吸附作用。表 4-13 中有关水的 LSER 各项大小显示，水在 CTMAB-膨润土上的吸附主要有以下几种驱动力：氢键碱＞氢键酸＞空穴/弥散

作用。与多数有机污染物不同，空穴/弥散作用对水的吸附作用贡献不大。水分子在吸附过程中，既可作为氢键受体也可作为氢键给体。由此可推测，CTMAB-膨润土吸附 VOC 时，水分子的影响主要是同有机物竞争具有氢键活性的吸附位，故对那些吸附作用力以氢键酸（碱）作用为主导的有机物的吸附性能影响更大。

4.3.5 CTMAB-膨润土吸附 VOC 的吸附常数预测

LSER 方法的另一个重要用途是原则上可以根据特定吸附剂所获得的 LSER 方程，结合吸附质分子的溶剂化参数，预测其吸附平衡常数 K_c，而其预测准确性主要取决于吸附质分子溶剂化参数的准确性和 LSER 方程系数。同时通过式(4-8)，可以预测包括未用作探针分子的有机物的吸附平衡常数。表 4-10 列出了 22 种 VOC 的吸附平衡常数实验值和预测值，$\lg K_c$ 的预测值与实测值误差范围为−11.6%～16.54%。用式（4-8）预测未用于线性回归验证的有机物的 $\lg K_c$，预测值与实验值之间的误差范围为−12.4%～17.15%。

根据 Callihan 等[20]使用的方法，验证了预测数据序列的有效性和可靠性。用 $\lg K_c$ 预测值与实验值之差（residual）对各解释变量和因变量 $\lg K_c$ 作图，如果误差是随机产生的，则应缺乏相关性；相反，如果误差来源与某变量相关，则会显示出与误差之间的相关性。图 4-12 给出残差序列与 $\lg L^{16}$ 变量之间的相关性。结果表明，残差序列与 $\lg L^{16}$ 无显著的相关性，相关系数 r 仅为 0.0045；同样可得出残差序列与 R_2、π_2^H、$\sum \alpha_2^H$、$\sum \beta_2^H$ 和 $\lg K_c$ 之间的相关系数分别为 0.037、2.64×10^{-6}、0.024、0.082 和 0.46，均没有显著的相关性，说明误差来源是随机的，从统计角度来看，预测结果是有效的。

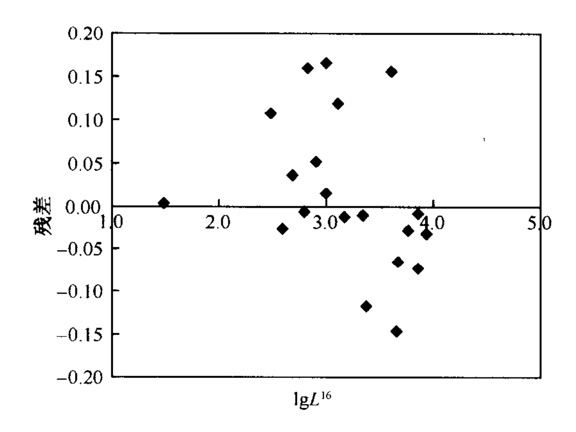


图 4-12 预测误差与 $\lg L^{16}$ 之间的相关性检验

由于 CTMAB-膨润土吸附不同类型 VOC 的平衡常数有较大差异，因此，也具有用作有机气体吸附-分离材料的潜力。既然吸附平衡常数可以通过吸附剂的 LSER 方程预测，那么特定有机膨润土对 VOC 的选择性实际上也可由吸附质的溶剂化参数和吸附剂的 LSER 方程常数来估算。设 η 为分离因子，从由 A、B 两组分组成的气体混合物（A+B）中进行吸附分离，分离因子为

$$\eta = K_c^A / K_c^B \tag{4-9}$$

$$\lg\eta = \lg(K_c^A / K_c^B) = \lg K_c^A - \lg K_c^B \tag{4-10}$$

根据式（4-9）或式（4-10），由 $\lg K_c^A$ 和 $\lg K_c^B$ 的实验值或预测值即可估计吸附剂对某一混合气体的相对分离效果。特别是可利用 LSER 方程预测混合气体中各组分的 $\lg K_c$ 值，从而预测其分离效果。例如，假设由甲苯和苯组成的混合体系，可由 CTMAB-膨润土的 LSER 方程预测出各自的 $\lg K_c$，由式（4-10）计算得出分离因子 η 为 0.60，与由实验得到的结果 0.58 基本一致。

4.3.6　LSER 方程与吸附/分配模型的关系

有机物在有机膨润土上的吸附通常可用吸附/分配模型来进行描述和解释[37,38]。土壤有机质是由大分子有机物组成的三维复合体，它提供了一个类似有机溶剂或液体的疏水环境，是土壤吸附非离子有机物的主要介质。同样，把有机膨润土（或其他有机黏土）中的表面活性剂看作类似土壤有机质的分配介质，有机物在其中的相互作用类似在有机溶剂中的溶解过程（分配作用）[38,39]，而无机矿物质部分的吸附行为与传统吸附剂相同（表面吸附作用）[37,40]。

对于吸附行为符合吸附/分配模型的有机物在有机膨润土上的吸附，其总吸附量 Q_T 可做如下分解[4,41,42]：

$$Q_T = Q_A + Q_P \tag{4-11}$$

式中：Q_A 为表面吸附部分的贡献；$Q_P = K_{oc} \cdot f_{oc} \cdot c_e$ 为分配作用的贡献；K_{oc} 为有机碳标化的分配系数；f_{oc} 为吸附剂的有机碳含量；c_e 为流体相吸附质的平衡浓度；Q_P 正比于 f_{oc}。如表 4-8 所示，原土的 f_{oc} 仅为 0.06%，与 CTMAB-膨润土的 f_{oc}(11.47%）相比，对总吸附量的贡献可以忽略，因此，分配作用主要是由表面活性剂形成的有机质提供。在假设有机物的表面等温吸附曲线为非线性，分配作用产生的等温线为理想线性的条件下，可将总等温吸附曲线做数学分解，减去线性部分后得出非线性部分，从而区分分配作用和表面吸附作用的相对贡献。这样做显然有利于认识表面活性剂改性对吸附性能的影响、表面活性剂含量与吸附量的关系等基本问题。但是，这种方法并没有把表面活性剂性质的影响完全考虑进去，而且目前仍然不能从吸附质本身的性质参数出发定量或半定量估算其吸附性能。

由此可见，LSER 和吸附/分配模型是两种从不同角度描述有机膨润土对有

机物吸附行为的方法。两者的主要差别在于对吸附过程的分解和定义方式不同。LSER按照吸附质与吸附剂间的分子相互作用类型来分解吸附机制的，而吸附/分配模型则主要依据吸附剂本身不同成分性质的差异来对吸附作用进行分类。图4-13给出了LSER和吸附/分配模型对吸附机制描述的对比示意图。图中可见，LSER中的每一种分子间相互作用项都有可能与吸附或分配作用有关。也说明尽管两者定义吸附过程的角度不同，但实际上并没有冲突。不论是表面吸附还是分配作用都不可能只用一种LSER中的吸附机制来定量描述。

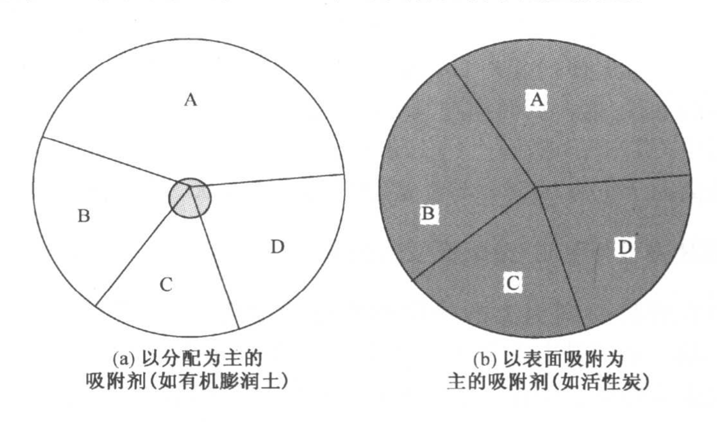


图4-13 LSER和吸附/分配模型所描述的吸附作用相对贡献比较

阴影部分圆面积与大圆面积的比例代表吸附/分配模型中表面吸附部分的相对贡献大小；A、B、C和D四个扇形的面积分别代表LSER模型中空穴/弥散作用、氢键碱作用、氢键酸作用和π-/n-电子对作用对总吸附作用的相对贡献

对于CTMAB-膨润土，空穴/弥散作用主要来自于$CTMA^+$构成的有机质部分，对多数VOC（特别是非极性有机物）来说几乎是唯一的分子间相互作用机制，但同时也可能对表面吸附部分有一定贡献，对于有机质含量可以忽略的吸附剂，比如活性炭，按照吸附/分配模型，几乎所有的吸附都由表面吸附所贡献。而按照LSER方法，空穴/弥散作用仍然是主要的分子间相互作用机制之一。

表面活性剂对有机膨润土吸附有机物的影响，既可以用LSER方法，也可以用吸附/分配模型来解释。如果用LSER描述，为便于与吸附/分配模型对比，则可用下面的等式表达：

$$\text{吸附能力}(\lg K_c) = \text{空穴/弥散作用}(l\lg L^{16}) + \text{其他作用}(rR_2 + a\sum\alpha_2^H + b\sum\beta_2^H) \quad (4\text{-}12)$$

式中：$\lg L^{16}$的定义为与正十六烷（n-$C_{16}H_{34}$）间的气-液间分配系数。由于$(CH_3)_3N^+C_{16}H_{33}$($CTMA^+$)的主要部分为长碳链的十六烷基（$—C_{16}H_{33}$），如果将其看作与n-$C_{16}H_{34}$等效，则空穴/弥散作用可认为由$CTMA^+$产生，而按照吸

附/分配模型，$CTMA^+$ 在有机膨润土中可认为是唯一的有机碳源，即分配作用由 $CTMA^+$ 产生。

对 CTMAB-膨润土而言，分配作用贡献近似等效于 LSER 方程的空穴/弥散作用贡献，表面吸附部分的贡献对应于其他分子间相互作用，从而通过 LSER 方法可估计出吸附/分配模型所定义的两种吸附机制的相对贡献。例如，CTMAB-膨润土吸附 1-戊醇的吸附作用机制构成可作如图 4-14 所示的分解，即空穴/弥散作用、氢键酸作用、氢键碱作用、π-/n-电子对作用相对贡献分别为 45%、24%、24%、7%。如果按吸附/分配模型，则分配作用相对贡献为 45%，表面吸附贡献为 55%。

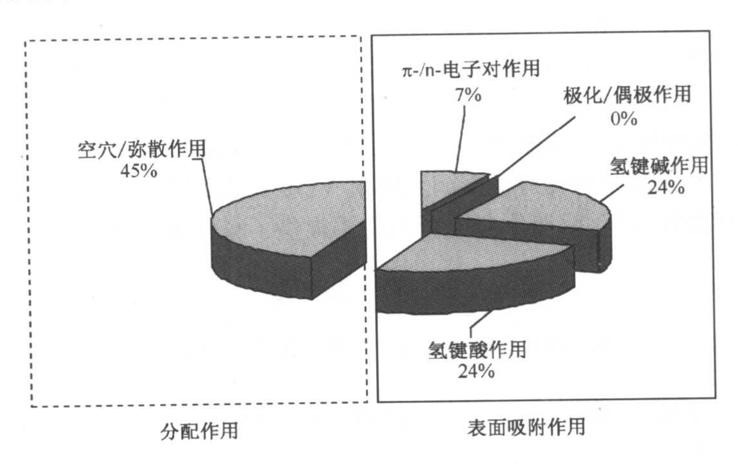


图 4-14　CTMAB-膨润土吸附 1-戊醇的吸附作用机制分解

4.4　小　　结

（1）空气中自然干燥的有机膨润土对气态苯的吸附能力远大于原土；原土对气态苯的吸附等温曲线为非线性，其吸附作用由膨润土中矿物质表面吸附作用所致，而有机膨润土对气态苯的吸附等温曲线呈线性，吸附作用由分配作用所致；有机膨润土对气态苯的吸附系数 K_d 值大小与有机膨润土中表面活性剂含量（有机碳含量 f_{oc}）呈正相关，与有机膨润土的比表面积呈负相关，吸附系数与温度成负相关；气态苯在原土和有机膨润土上的吸附均为放热反应，其在原土上的吸附热为 $-4.66\ kJ \cdot mol^{-1}$，在有机膨润土上的吸附热为 $-13.46 \sim -5.56\ kJ \cdot mol^{-1}$。

（2）有机膨润土对 VOC 的吸附作用表现出类似分子筛的吸附选择性，吸附能力的大小与有机物的相对分子质量、分子结构、饱和蒸气压、沸点等物理化学

性质有关，对苯系物和相对分子质量较大的酯类、酮类等的吸附作用较强。温度对有机膨润土吸附有机物能力的影响取决于吸附热的大小，吸附热越大的物质，吸附平衡常数也越大，CPC-膨润土对所选择的 VOC 微分吸附热范围为－37.77～－14.59 kJ・mol^{-1}之间。有机膨润土对大部分挥发性有机物的吸附热绝对值比蒸发热稍小，热效应比常见吸附剂小，有利于热脱附再生。

(3) LSER 方程的系数显示，CTMAB-膨润土与 VOC 间的吸附作用力有π-/n-电子作用、氢键酸作用、氢键碱作用、空穴/弥散作用以及极化/偶极作用。对特定的吸附剂而言，不同作用力的相对贡献取决于吸附质分子的物理化学性质，并可由 LSER 方程做定量预测。就 CTMAB-膨润土来说，吸附 VOC 的作用力主要来自空穴/弥散作用、氢键酸、氢键碱作用、π-/n-电子作用，极化/偶极作用对大多数 VOC 吸附没有贡献。例如，对 CTMAB-膨润土吸附 1-戊醇的相对贡献率为：空穴/弥散作用 45%、氢键酸作用 24%、氢键碱作用 24%、π-/n-电子 7%。如果按吸附/分配模型，则分配作用相对贡献为 45%，表面吸附相对贡献为 55%。LSER 为解释有机膨润土吸附 VOC 的机制提供了一种新途径，同时为开发新型高效的 VOC 吸附材料及其应用提供了科学依据和技术支撑。

参 考 文 献

1 苏玉红，朱利中. 苯蒸气在有机膨润土上的吸附性能及机制研究. 中国环境科学，2001，21 (3)：252～255

2 苏玉红，沈学优，朱利中. 苯蒸气在有机膨润土上的吸附动力学研究. 环境化学，2001，20 (5)：455～459

3 朱利中，苏玉红. 气态苯在有机膨润土上吸附行为研究. 环境科学学报，2001，21 (6)：669～673

4 Zhu L，Su Y. Benzene vapor sorption by organobentonites from ambient air. Clays and Clay Minerals，2002，50 (4)，421～427

5 田森林，朱利中，施耀. 反相气相色谱法研究 CPC-膨润土对 VOC 的吸附作用. 环境科学学报，2003，23 (4)：488～493

6 Tian S，Zhu L，Shi Y. Characterization of sorption mechanism of VOC with organobentonite using a LSER approach. Environ Sci Technol，2004，38 (2)：489～495

7 Zhu L，Tian S，Shi Y. Adsorption of volatile organic compound onto porous clay heterostructures based on spent organobentonite. Clays Clay Miner，2005，53 (2)：123～136

8 杨锡尧，侯镜德. 物理化学的气相色谱研究方法. 北京：北京大学出版社，1989

9 Conder J R，Young C L. Physicochemical Measurements by Gas Chromatography. New York：Wiley，1979

10 Kiselev A V，Yashin Y I. Gas-adsorption Chromatography. New York，London：Plenum Press，1969

11 Yaws C L. Chemical Properties Handbook. 北京：世界图书出版公司，1999. 159

12 Barrer R M. Shape-selective sorbents based on clay minerals：a review. Clays Clay Miner，1989，37：385～395

13 Barrer R M，Millington A D. Sorption and intracystalline porosity in organo-clays. J Colloid Interface

Sci, 1967, 25: 359～372

14 赵元慧，王毅，郎佩珍. 线性溶剂化能关系相关方法应用及参数估算. 环境科学进展，1997，5：1～16

15 Diane J W, Blum R E. Determining chemical toxicity to aquatic species. Environ Sci Technol, 1990, 24: 284～293

16 Kamlet M J, Doherty R M, Abraham M H et al. Linear solvation energy relationship. 41. Important differences between aqueous solubility relationship for aliphatic and aromatic solutes. J Phys Chem, 1987, 91: 1996～2004

17 Blum D J W, Speece R E. Quantitative structure-activity relationship for chemical toxicity to environmental bacteria. Ecotoxicol Environ Saf, 1991, 22: 198～224

18 Kamlet M J, Doherty R M, Abraham M H et al. Linear solvation energy relationship. 46. An improved equation for correlation and prediction of octanol/water partition coefficient of organic nonelectrolyte (including strong hydrogen bond donor solute). J Phys Chem, 1988, 92: 5244～5255

19 Leahy D E, Carr P W, Pearlman R S et al. Linear solvation energy relation-ships: a comparison of molar volume and intrinsic molecular volume as measures of the cavity term in reversed phase liquid chromatography. Chromatographia, 1986, 21: 473～477

20 Callihan B K, Ballantine D S. Characterization of olefinic gas chromatographic stationary phases by linear solvation energy relationship. J Chromatogr A, 1999, 836: 261～270

21 Brune B J, Payne G F, Chaubal M V. Linear solvation energy relatioinship to explain interactions responsible for solute adsorption onto a polar polymer sorbent. Langmuir, 1997, 13: 5766～5769

22 Poole S K, Poole C F. Chromatographic models for the sorption of neutral organic compound by soil from water and air. J Chromatogr A, 1999, 845: 381～400

23 Ohlenbusch G, Frimmel F H. Investigation on the sorption of phenol to dissolved organic matter by a QSAR study. Chemosphere, 2001, 45: 323～327

24 Abraham M H, Whiting G S, Dohherty R M et al. Hydrogen bonding. Part 13. A new method for the characterization of GLC stationary phase—the Laffort data set. J Chem Soc Perkin Trans, 1990, 2: 1451～1460

25 Abraham M H, Whiting G S, Dohherty R M et al. Hydrogen bongding. XVI. A new solvation parameter, π_2^H, from gas chromatographic data. J Chromatogr, 1991, 587: 229～236

26 Abraham M H, Whiting G S, Dohherty R M et al. Hydrogen bonding. Part 16. A new solute solvation parameter, π_2^H, from gas chromatographic data. J Chromatogr, 1991, 587: 213～228

27 Jang M, Kamens R M. A predictive model for adsorptive gas partitioning of SOC on fine atmospheric inorganic dust particles. Environ Sci Technol, 1999, 33: 1825～1831

28 Abraham M H, Doherty R M, Kamlet M J et al. A new look at acids and bases. Chem Britain, 1986: 551～554

29 Grate J W, Abraham M H, Du C M et al. Examination of vapor sorption by fullerene, fullerene-coated surface acoustic wave sensor, graphite, and low-polarity polymers using linear solvation energy relationship. Langmuir, 1995, 11: 2125～2130

30 Burg P, Fydrych P, Bimer J et al. The characterization of an active carbon in terms of selectivity towards volatile organic compound using an LSER approach. Fuel, 2000, 79: 1041～1045

31 Burg P, Fydrych P, Bimer J et al. Comparison of three active carbons using LSER modeling: prediction of their selectivity towards pairs of volatile organic compound (VOC). Carbon, 2002, 40: 73～80

32 Goss K U, Schwarzenbach R P. Linear free energy relationships used to evaluate equilibrium partitioning of organic compound. Environ Sci Technol, 2001, 35: 1～9

33 Abraham M H. Scales of solute hydrogen-bonding: their construction and application to physicochemical and biochemical processes. Chem Soc Rev, 1993, 22: 73～83

34 Hlckey J P, Passino Reader D R. Linear solvation energy relationship: "Rules of thumb" for estimation of variable values. Environ Sci Technol, 1991, 25: 1753～1760

35 中国科学院大连化学物理研究所. 气相色谱法. 北京：科学出版社，1978

36 何晓群，刘文卿. 应用回归分析. 北京：中国人民大学出版社，2001

37 Chiou C T. Partition and Adsorption of Organic Contaminant in Environmental Systems. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2002

38 Karichkhoff S W, Brown D S, Scott T. Sorption of hydrophobic pollutant on natural sediment. Water Res, 1979, 13, 241～248

39 Boyd S A, Lee J F, Mortland M M. Attenuating organic contaminant mobility by soil modification. Nature, 1988, 333: 345～347

40 Chiou C T, Shoup T D. Soil sorption of organic vapors and effects of humidity on sorptive mechanism and capacity. Environ Sci Technol, 1985, 19: 1196～1200

41 Zhu L, Chen B, Shen X. Sorption of phenol, *p*-nitrophenol, and aniline to dual-cation organobentonite from water. Environ Sci Technol, 2000, 34: 468～475

42 Xing B, Pignatello J J. Dual-mode sorption of low-polarity compound in glassy poly (vinyl chloride) and soil organic matter. Environ Sci Technol, 1997, 31: 792～799

第 5 章　有机膨润土吸附有机污染物的结构-效应关系

天然膨润土对水中有机污染物的吸附性能非常差，若用阳离子表面活性剂（如季铵盐等）改性，可显著提高膨润土的有机质含量，并将其表面从亲水性逐渐变为亲油性，由此增强对有机污染物的吸附作用[1~4]。研究也表明[5~11]，经阳离子表面活性剂改性，可显著提高低有机质含量土壤和黏土截留有机污染物的能力。有机膨润土吸附有机污染物的机制、结构-效应关系，可为开发新型高效多功能有机膨润土及其在环境污染控制和修复中的应用提供理论基础。

有机黏土对水中有机污染物的吸附性能及其机制取决于改性时所用有机阳离子的性质，特别是烷基链的长短[1,7,12]。研究表明，短碳链季铵盐（如溴化四甲基铵）改性的膨润土在表面创造了相对刚性、非极性的表面，对水中有机污染物的吸附以表面吸附为主；而长碳链季铵盐（如溴化十六烷基三甲基铵）在膨润土表面通过柔软的烷基链的聚集，创造了有机分配介质。1988 年 Boyd 等[5]的研究表明，用长碳链阳离子表面活性剂改性的黏土对非极性或弱极性有机物为分配作用，类似于土壤有机质（SOM）的作用[13,14]；但由表面活性剂形成的有机质的吸附性能比土壤本身 SOM 强 10～30 倍（单位质量有机质）[5]，认为是由于表面活性剂形成的有机相的极性低于土壤本身有机质的极性所致。我们也发现长碳链有机膨润土对水中萘、菲、蒽、芘等多环芳烃的吸附能力比土壤有机质强 15～24 倍[15]。

1996 年，Sheng 和 Boyd 等[7]在研究 HDTMA-黏土吸附水中多组分有机污染物时，发现不同溶质之间存在协同或抑制吸附现象，进而提出了“多元吸附机制”概念，包括有机阳离子头和矿物表面的溶剂化作用（solvation）、HDTMA 烷基链的分配作用等。2000 年，Zhu 等[3]认为有机膨润土吸附水中有机污染物主要包括分配作用和表面吸附两种机制，并定量描述了分配作用和表面吸附对总吸附作用的相对贡献率；发现阴-阳离子有机膨润土对水中有机污染物产生协同吸附作用[4]。

许多研究发现[8,16~23]，长碳链有机膨润土吸附水中有机污染物的有机碳标化的吸附系数（K_{sf}）不是常数（按分配理论，K_{sf}应为常数），而是随着表面活性剂负载量的增大而发生规律性的变化。Sheng 等[8]发现当 HDTMA 在膨润土上的负载量小于其 1 倍阳离子交换容量（CEC）时，水中苯和三氯乙烯在有机膨润土上的 K_{sf}值随负载量的增加而增大。Bonczek[19]、Li 和 Bowman[20]的研究结果

表明，当 HDTMA 负载量从 1.5 CEC 增到 2.0 CEC 时，溶质的 K_{sf} 值则逐渐下降。Cadena 和 Cazares[22] 发现，在 HDTMA 负载量小于 1.5 CEC 时，苯、甲苯、间二甲苯在有机沸石上的 K_{sf} 值基本恒定；但当负载量大于 1.5 CEC 时，K_{sf} 则逐渐下降。Sun 等[24] 测定了三种氯代有机物在 TX-100 改性的淤泥上的分配系数，表明 TX-100 能增强淤泥对有机污染物的吸附作用；但当溶液中 TX-100 的浓度大于临界胶束浓度（CMC）时，表面活性剂胶束与吸附态表面活性剂对有机污染物产生竞争分配作用，从而降低其在淤泥上的吸附。

目前还不能完全阐明产生上述现象的机制。Ko 等[17,25] 研究了菲和萘在表面活性剂（SDS 和 Tween）胶束和高岭石吸附态表面活性剂上的分配作用，发现溶质的 K_{sf} 值在低表面活性剂负载量时最大，接着随表面活性剂负载量的增加则急剧减小；认为吸附态和溶解态表面活性剂对非离子化有机物（NOC）产生竞争分布作用所致，分布系数随表面活性剂浓度而变化。El Nahhal[21] 认为极性除草剂（如甲草胺和异丙甲草胺）则主要通过物理或化学作用力被吸附，而不是分配到有机黏土的有机相中。

Holsen 等[26] 研究了几种 NOC 在十二烷基硫酸钠（SDS）覆盖的水合氧化铁上的吸附作用。结果表明，有机物的溶解度越低，吸附量越高；NOC 的吸附量与 SDS 的负载量呈线性关系，表明吸附态的 SDS 是吸附 NOC 的主要介质。Sun 和 Jaffe[27] 发现吸附态的双阴离子表面活性剂（单层和双层）对菲的分配作用比溶液中相应的表面活性剂（单体和胶束）的增溶作用大 5～7 倍。同样，Nayyar 等[28] 研究表明，氧化铝表面吸附态的 SDS 对有机污染物的吸附作用比溶液中相应的 SDS 胶束分配系数高数倍。

为科学合理解释有机污染物在有机膨润土上吸附系数 K_{sf} 随表面活性剂负载量的变化、有机物在固相胶束中分配系数远大于溶解态胶束的分配系数等问题，2003 年我们以苯酚、对硝基苯酚、萘为代表（表面活性剂的增溶作用非常小），研究了阳离子表面活性剂（MPB）负载量对有机污染物吸附特征的影响[16]。结果表明，在 MPB 浓度较低时，K_{sf} 随其负载量的增加而急剧增大，在 MPB 的平衡浓度远小于相应的临界胶束浓度（CMC）前达到最大值，然后则随表面活性剂浓度增大而下降，最后趋于恒定；K_{sf} 恒定值与土壤或黏土样品本身无关；同时 K_{sf} 值趋向于 K_{mc}（胶束-水分配系数），并大于 K_{mc}。由此，提出了吸附态表面活性剂的“吸附-结构模型”，即在较低负载量时，通过阳离子交换作用吸附到土壤或黏土上的 MPB 形成了一层表面吸附膜，对有机物产生较强的表面吸附作用；在较高负载量时，表面吸附膜逐渐演变成吸附能力相对较弱的分配相，对有机物产生弱的溶解作用。2005 年我们用 XRD、FTIR、TG-DTG 等手段，进一步证实了吸附态 MPB 从低覆盖量的“表面膜”逐渐演变到高覆盖量的“分配相”，解释了 K_{sf} 值大于 K_{mc} 的原因[29]。

2004 年，我们用线性溶剂化能关系（LSER）描述了有机膨润土吸附挥发性有机污染物（VOC）的构成机制[30]，定量计算了各种作用对吸附的相对贡献率。结果表明，CTMAB-膨润土吸附 VOC 的作用力主要来自于空穴/弥散作用、氢键酸、氢键碱作用、π-/n-电子作用，极化/偶极作用对大多数 VOC 吸附没有贡献；其中空穴/弥散作用相当于分配作用，氢键酸、氢键碱作用、π-/n-电子作用和极化/偶极作用相当于表面吸附作用/特殊作用。下面将介绍有机膨润土与吸附质（有机物）之间的结构-效应关系。

5.1　水中 MPB-黏土吸附有机污染物的结构-效应关系

5.1.1　MPB 对有机物的增溶作用

溴化十四烷基吡啶（MPB）对萘的增溶曲线见图 5-1。当 MPB 浓度小于 CMC 时，萘的表观溶解度增加不明显；MPB 浓度大于 CMC 时，表观溶解度随表面活性剂浓度增加而急剧增加，增溶曲线方程见表 5-1。

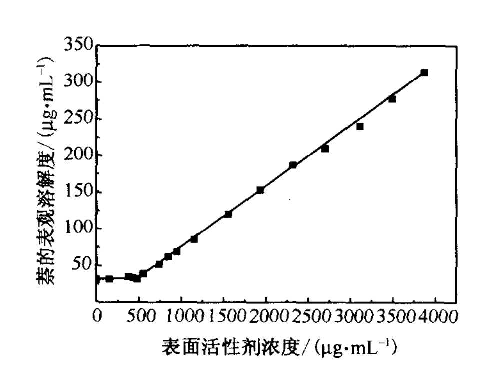


图 5-1　溴化十四烷基吡啶（MPB）对萘的增溶曲线

表 5-1　MPB 对萘的增溶曲线和 K_{mn}、K_{mc}、CMC、S_w

MPB 浓度	增溶方程 [y,x/(μg · mL^{-1})]	相关系数 r	K_{mn}/ (mL · g^{-1})	K_{mc}/ (mL · g^{-1})	CMC/ (μg · mL^{-1})	S_w/ (μg · mL^{-1})
< CMC	$y=0.00418x+31.27$	0.958	133.7	2638	530.6	31.27
>CMC	$y=0.0825x-10.27$	0.999				

表面活性剂对萘的增溶作用可用式（5-1）来描述：

$$S_w^* / S_w = 1 + X_{mn} K_{mn} + X_{mc} K_{mc} \qquad (5\text{-}1)$$

式中：S_w^* 为表面活性剂总浓度为 $X(X=X_{mn}+X_{mc})$时萘的表观溶解度；S_w 为萘在纯水中的溶解度；X_{mn}为表面活性剂单体浓度（当 $X \leqslant$CMC，$X_{mn}=X$；当 X

$>$ CMC，X_{mn}=CMC)；X_{mc}为以胶束形式存在的表面活性剂浓度（当 $X \leqslant$ CMC，$X_{mc}=0$；当 $X>$ CMC，$X_{mc}=X-$CMC)；K_{mn}为萘在表面活性剂单体和水之间的分配系数；K_{mc}为萘在表面活性剂胶束和水之间的分配系数。由表 5-1 和式(5-1)，可求出萘的 K_{mn}和 K_{mc}、表面活性剂的临界胶束浓度 CMC，查得萘在纯水中的溶解度 S_w(表 5-1)。实验表明，MPB 对溶解度大的苯酚和对硝基苯酚几乎没有增溶作用，即 $X_{mn}K_{mn}+X_{mc}K_{mc}\approx 0$。

5.1.2　MPB -黏土的结构-效应关系

研究表明，负载在土壤或膨润土上的表面活性剂的构型和状态随其负载量的增加而发生规律性变化（见第 2 章），并对有机膨润土的吸附性能和特征产生重要影响，但相关机制研究几乎为空白。为考察有机膨润土上吸附态表面活性剂的构型与其吸附特征之间的关系，我们以溴化十四烷基吡啶（MPB）为表面活性剂的代表，研究了不同 MPB 负载量时，苯酚、对硝基苯酚、萘等有机污染物在有机改性的膨润土或土壤上的吸附特征。

由于 MPB 阳离子的 N 端被吸附在带负电荷的土壤或膨润土表面，烷基链相互挤在一起形成有机相，水中的有机污染物通过吸附作用进入该有机相，因此，MPB 能显著提高土壤或膨润土吸附固定水中对硝基苯酚、苯酚和萘等有机污染物的能力，从而增强土壤对有机物的截留固定作用。实验表明，溶液中 MPB 对溶解度大的对硝基苯酚、苯酚的增溶作用可以忽略不计，MPB 增强土壤对苯酚、对硝基苯酚的吸附固定作用过程如图 5-2 所示。对溶解度较小的萘，MPB 对其

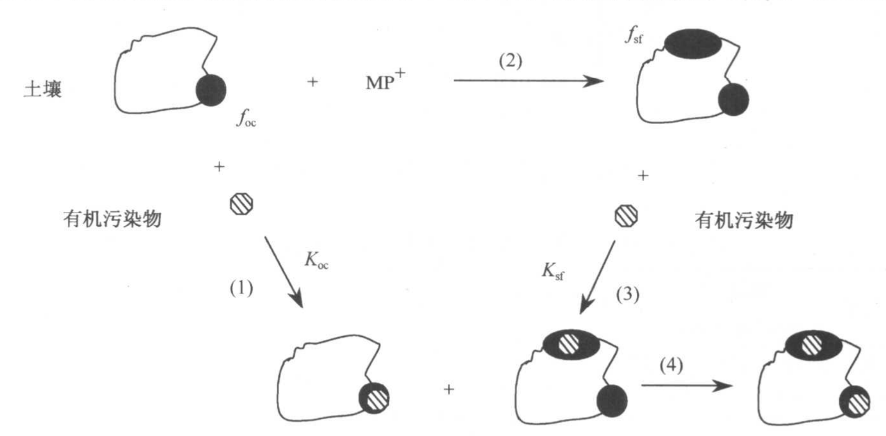


图 5-2　MPB 增强土壤吸附固定有机污染物过程的示意图

(1) 土壤或膨润土本身有机质对有机物的吸附作用，作用强弱用有机碳（f_{oc}）标化的吸附系数（K_{oc}）表示；(2) 阳离子表面活性剂在土壤或膨润土上的吸附作用（包括阳离子交换吸附、溶解在有机质中和疏水键作用等）；(3) 吸附在土壤或膨润土上的表面活性剂的烷基链形成的有机相对有机污染物的吸附作用，作用强弱用新增有机碳（f_{sf}）标化的吸附系数（K_{sf}）表示；(4) 总吸附过程

有一定的增溶作用，因此，图5-2中的有机物需要校正为溶于水中萘的浓度。

MPB增强吸附固定机制是土壤或膨润土新增有机碳含量 f_{sf} 增大和MPB烷基链形成的有机相吸附能力 K_{sf} 增强（K_{sf} 比 K_{oc} 大10～25倍）共同作用所致。

吸附态MPB与NOC之间的相互作用可用式（5-2）的 K_{sf} 来描述：

$$K_d^* = \frac{K_{oc}f_{oc} + f_{sf}K_{sf}}{1 + K_{mn}X_{mn} + K_{mc}X_{mc}} \tag{5-2}$$

式中：f_{sf} 为吸附态MPB的有机碳含量，可由MPB在土壤/膨润土上的吸附量计算，同时也可得到MPB的平衡浓度（表5-2）；f_{oc} 为土壤本身的有机碳含量；K_{oc} 为 f_{oc} 标化的有机物的吸附系数；X_{mn}、X_{mc} 分别为MPB单体、胶束的浓度；K_{mn}、K_{mc} 分别为有机物在MPB单体、胶束上的分配系数（表5-1）；K_d^* 为有机物的表观吸附系数，可由实验测得。根据式（5-2）可以计算不同MPB浓度（或负载量）下NOC的 K_{sf} 值（表5-3）。K_{sf} 与MPB平衡浓度（X）关系见图5-3，K_{sf} 与 f_{sf} 之间关系见图5-4。

表5-2　不同起始浓度下MPB的平衡浓度和吸附态MPB贡献的有机碳含量（f_{sf}）

起始浓度/(μg·mL⁻¹)	膨润土1		膨润土2		水稻土		潮土	
	平衡浓度/(μg·mL⁻¹)	f_{sf}/%	平衡浓度/(μg·mL⁻¹)	f_{sf}/%	平衡浓度/(μg·mL⁻¹)	f_{sf}/%	平衡浓度/(μg·mL⁻¹)	f_{sf}/%
0	0	0	0	0	0	0	0	0
194.7	≈0	3.09	0.73	5.91	1.16	0.319	0	0.639
389.4	≈0	5.95	1.07	11.35	2.36	0.635	9.87	1.239
778.8	2.02	11.25	2.62	20.25	30.10	1.222	85.49	2.240
973.4	12.46	13.67	3.01	24.13	62.26	1.483	159.3	2.620
1168	47.67	15.49	31.35	26.99	114.6	1.711	234.6	2.992
1558	110.4	19.23	90.60	32.52	248.6	2.118	389.9	3.715
1752	146.4	20.97	140.4	34.44	322.5	2.804	502.2	3.967
1947	161.0	22.71	255.5	35.49	426.8	2.614	683.4	4.008
2336	294.2	25.21	294.2	39.68	684.4	3.058	1041.7	4.102
2531	311.3	26.70	350.0	41.83	854.5	2.961	1261.8	4.025
2726	362.8	27.98	435.8	43.02	1136.1	2.999	1425.9	4.118
2920	526.0	28.14	496.0	43.99	1165.8	2.863	1607.1	4.159
3115	654.8	28.74	693.5	44.35	1376.2	3.120	1784.1	4.213
3504	1011.2	29.17	1092.8	43.96	1741.1	3.397	2168.3	4.228

注：膨润土1的CEC=60 cmol·kg⁻¹；膨润土2的CEC=104.5 cmol·kg⁻¹。

表5-3　吸附态表面活性剂提供的有机碳标化的苯酚、对硝基苯酚（PNP）、萘（NAPH）的分配系数（K_{sf}）

起始浓度/(μg·mL⁻¹)	水稻土			潮土			膨润土1	膨润土2		
	苯酚	PNP	NAPH	苯酚	PNP	NAPH	NAPH	苯酚	PNP	NAPH
194.7	153.6	110.3	8011	327.0	180.0	8296	10 463	261.9	524.0	12 526
389.4	229.9	138.4	7904	259.2	340.6	7084	6519	313.0	551.2	13 445
778.8	237.3	225.7	6808	238.1	512.5	4641	8744	341.5	694.1	14 926
973.4	227.9	254.7	5699	230.0	565.6	5445	8402	319.0	803.8	13 960

续表

起始浓度/	水稻土			潮土			膨润土 1	膨润土 2		
($\mu g \cdot mL^{-1}$)	苯酚	PNP	NAPH	苯酚	PNP	NAPH	NAPH	苯酚	PNP	NAPH
1168	236.1	396.7	5803	210.7	634.4	5060	9130	342.4	772.2	12 781
1558	214.8	438.5	4917	174.3	609.2	4485	6948	321.4	706.0	10 071
1752	180.5	501.9	3989	174.1	446.4	4339	6035	287.1	766.8	9235
1947	207.3	567.6	3682	168.1	444.1	4183	5237	260.0	742.6	8380
2336	172.7	657.7	3303	144.9	409.3	4757	4518	210.8	584.0	6061
2531	169.2	603.5	3732	132.6	419.9	5090	4181	169.6	502.3	5766
2726	159.4	561.9	5035	116.8	417.9	4689	4004	149.8	449.1	5190
2920	167.0	547.9	3954	120.2	380.9	4375	3770	150.5	408.8	4792
3115	151.0	500.6	4145	119.4	338.7	5028	3263	142.1	384.9	5201
3504	140.7	457.6	3041	117.7	354.3	4254	4196	144.1	319.5	5763

(a) 苯酚

(b) 对硝基苯酚

(c) 萘

图 5-3　苯酚、对硝基苯酚和萘在吸附态 MPB 上的 K_{sf} 与 MPB 平衡浓度（X）之间的关系

由表 5-3、图 5-4 可得，萘、苯酚、对硝基苯酚在吸附态 MPB 上的标化吸附系数（K_{sf}）的大小与 MPB 在土壤上的吸附量有关（若按理想的分配理论，K_{sf} 大小应与 MPB 在土壤上的吸附量无关）；在较低负载量时 K_{sf} 较大，且随 MPB

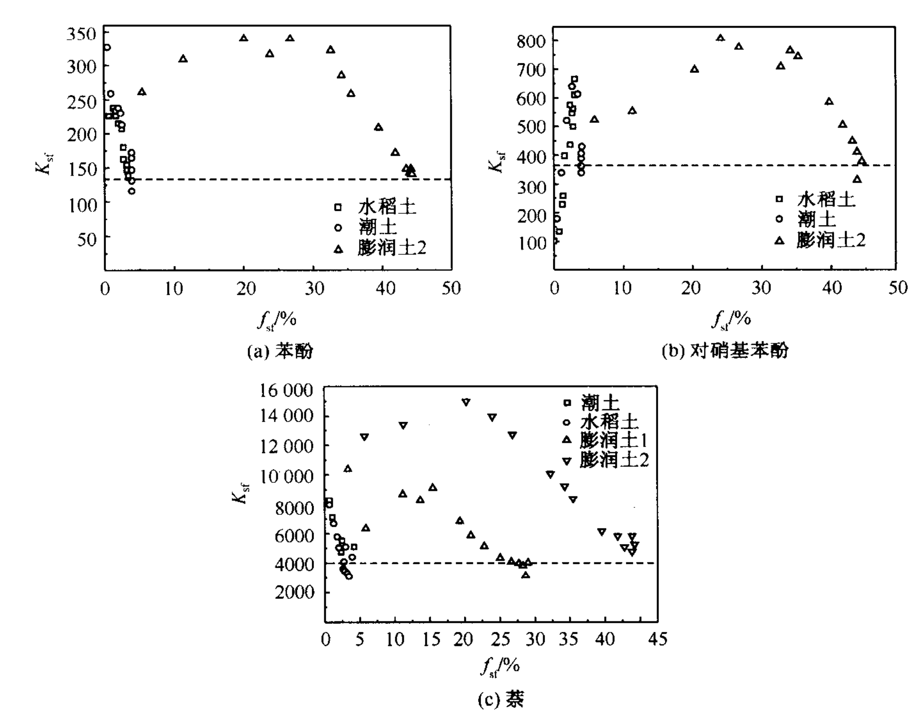


图 5-4　苯酚、对硝基苯酚和萘在吸附态 MPB 上的 K_{sf} 与 f_{sf} 之间的关系

负载量的增加而急剧增加，在 MPB 平衡浓度远小于临界胶束浓度（CMC）前 K_{sf} 达到最大值（图 5-3）；此时溶液中的 MPB 对有机污染物的增溶作用非常小，因此，由增溶作用造成 K_{sf} 降低可以忽略不计；接着由于吸附态 MPB 的结构性质发生变化，K_{sf} 随 MPB 负载量继续增大而降低；最后逐渐接近有机污染物在 MPB 胶束中的分配系数（K_{mc}），但 K_{sf} 值仍大于 K_{mc} 和在土壤上的分配系数（K_{oc}）。由我们提出了在较低吸附量时，通过阳离子交换作用吸附到土壤上的 MPB 形成了一层表面吸附膜（adsorptive film），对有机物产生较强的表面吸附作用；在较高吸附量时，表面吸附膜逐渐转化成吸附能力相对较弱的分配相（partition phase），对有机物产生溶解作用。从图 5-4 可得，在不同介质上，吸附态的 MPB 对有机污染物的吸附作用过程（K_{sf} 随 f_{sf} 的变化过程）不一样，这说明 MPB 在固相上形成的表面吸附膜受吸附介质性质的影响；但在不同吸附介质上形成的分配相对有机污染物的吸附作用（K_{sf} 值）基本一致，这说明分配作用受表面活性剂吸附介质的影响较小。

用 XRD、FTIR、TG-DTG 等手段探测了膨润土（CEC＝104.5 cmol • kg^{-1}）上不同负载量的 MP^+ 的构型特征及状态[29]。由图 5-5 可得，随着膨润土上 MP^+ 负载量的增加，有机膨润土层间距（d_{001}）呈“台阶式”增大，层间有机相的构型则

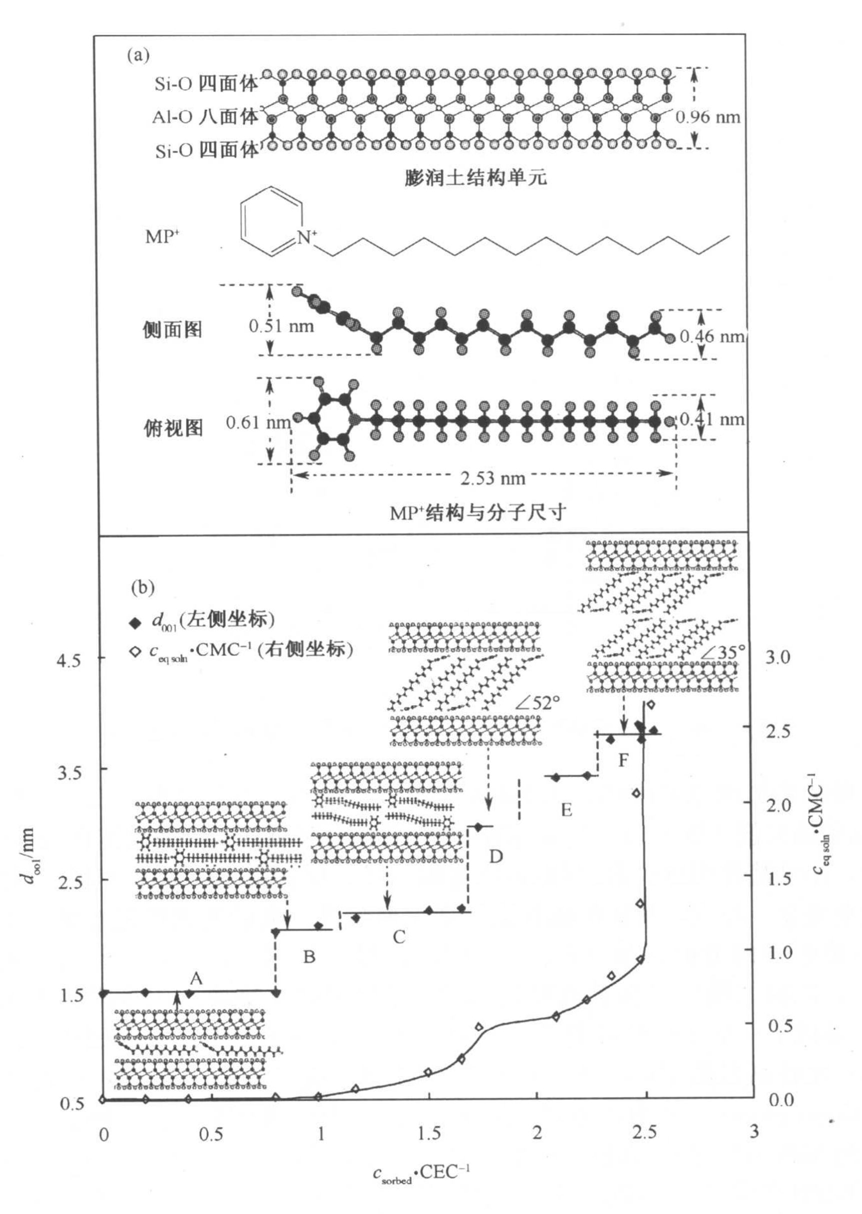


图 5-5　膨润土结构单元和 MP^+ 分子的结构与尺寸（a），MP^+ 的等温吸附曲线（$c_{sorbed}\cdot CEC^{-1}\sim c_{sorbed}\cdot CMC^{-1}$）、有机膨润土层间距（$d_{001}$）和 MP^+ 构型与负载量（$c_{sorbed}\cdot CEC^{-1}$）之间的关系（b）

A. 平卧单层　B. 平卧双层　C. 假三层　D. 倾斜单层（52°）　E. 倾斜单层（75°）或倾斜双层（33°）　F. 倾斜双层（35°）

从平卧单层→平卧双层→假三层→倾斜单层→倾斜双层，从无序状态逐渐过渡到有序状态。阳离子表面活性剂与黏土矿物的相互作用也发生规律性变化，除阳离子交换作用外，平卧单层中表面活性剂分子的两侧还与黏土矿物 Si—O 疏水性表面发生相互作用，而平卧双层中只有一侧，倾斜单层和双层则没有；同时，MP^+ 的烷基长链之间的疏水键相互作用逐渐增强。由对称和不对称亚甲基伸缩振动峰（图 5-6）可得，在较低表面活性剂负载量时，亚甲基伸缩振动峰似乎更接近于液态的红外振动，表现为类似液态的性质；从 1.0 CEC 开始，吸收峰变得和结晶态 MPB 的吸收峰峰位一致，说明此时表面活性剂更接近于类似固体状态。

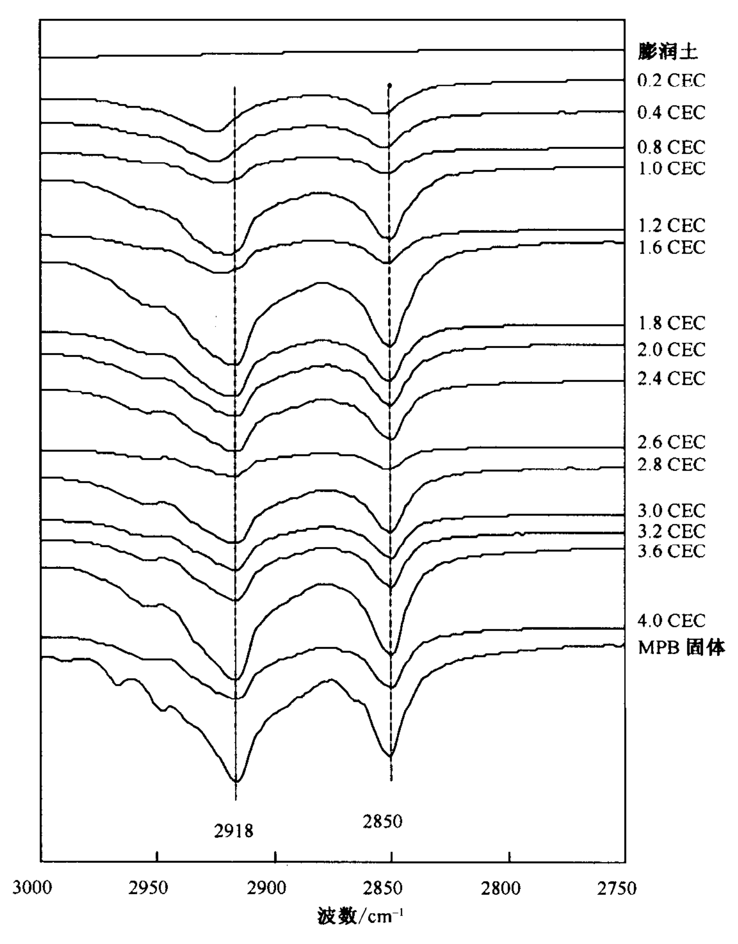


图 5-6　膨润土原土、不同负载量的 MP^+-膨润土及 MPB 固体的对称与不对称亚甲基伸缩振动的 FTIR 谱图

图 5-7 给出了 MP^+-膨润土的 DTG 曲线，根据吸附水和 MP^+ 的最大失重温

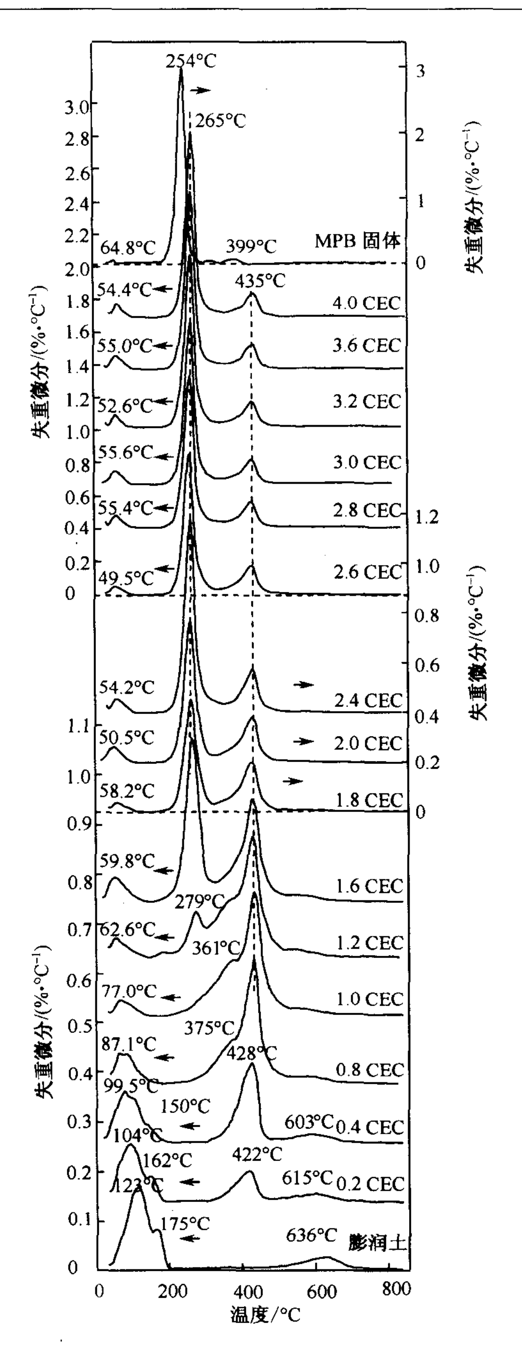


图 5-7　膨润土原土、不同负载量的 MP^+-膨润土及 MPB 固体的 DTG 曲线

度（T_{max}）和失重百分比，可推测有机膨润土层间水分子和 MP^+ 的存在状态及所受的力学环境。结果表明，在低负载量时，MP^+ 的 T_{max} 为 422 ℃（0.2 CEC）、428 ℃（0.4 CEC），远高于 MPB 固体的 T_{max}（254 ℃），这源于 MP^+-黏土矿物表面之间的相互作用非常强，包括阳离子交换作用、MP^+ 与黏土矿物疏水性表面的相互作用；从 0.8 CEC 开始，此峰的 T_{max} 升高为 435 ℃。从 0.8 CEC 开始，MP^+ 在相对低温处出现新的分解峰，T_{max} = 375 ℃（0.8 CEC），并逐渐往低温

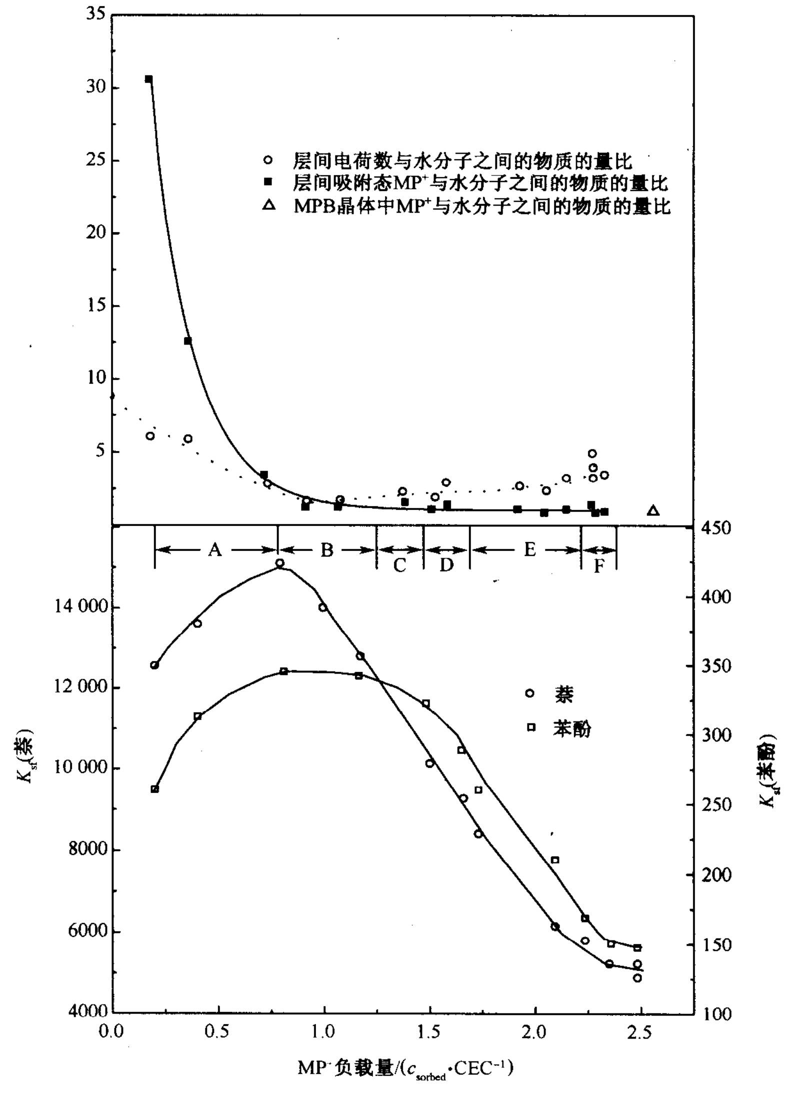


图 5-8　MP^+-膨润土的结构特征与吸附性能关系图

A～F. 层间吸附态表面活性剂形态（同图 5-5）

方向移动，在 1.6 CEC～4.0 CEC 趋于恒定（T_{max}=265 ℃），这源于 MP^+ 吸附构型的演变，造成黏土矿物对 MP^+ 作用力减弱造成；但仍比 MPB 固体的 T_{max} 高 11 ℃，说明吸附态的 MP^+ 仍受到矿物表面力的作用。膨润土原土中出现两个水的分解峰（T_{max}=123 ℃、175 ℃），随着 MP^+ 负载量的增加，逐渐往低温方向移动并变成单峰，说明层间水分子受到的作用力逐渐减弱，部分原因是层间水分子减少难以形成氢键；水的失重百分比也逐渐降低。由水和 MP^+ 的失重百分比，计算了层间吸附态 MP^+ 与水分子之间的物质的量比、层间电荷数与水分子之间的物质的量比、MPB 晶体中 MP^+ 与水分子之间的物质的量比，并绘制了这些参数与 MP^+ 负载量之间的关系，见图 5-8，表明矿物表面逐渐从亲水性过渡到疏水性。

我们建立了有机膨润土的构型状态与吸附特征之间的关系（图 5-8），提出了有机膨润土从低负载量的“表面吸附膜”逐渐演变到高负载量的“分配相”结构模型，对有机污染物的吸附从强的表面吸附作用逐渐演变成弱的分配作用，即构型-吸附模型。研究表明，萘在吸附态 MP^+ 上的 K_{sf} 值大于 K_{mc}，其最大 K_{sf} 值是 K_{mc} 的 6 倍；即使在 MP^+ 高负载量时，K_{sf} 值仍是 K_{mc} 的 2 倍，其主要原因是层间有机相的极性低于水中胶束的极性［图 5-8］、层间的有机相同时受到黏土矿物表面的限制力作用（图 5-7）。

5.2　水中 CTMAB-膨润土吸附有机物的结构-效应关系

为进一步探讨有机膨润土上负载的表面活性剂构型的变化对吸附特征影响，用 CTMAB 制备不同载量的有机膨润土，探讨其对水中硝基苯、苯胺、苯酚、β-萘酚等有机污染物的吸附规律，结果见表 5-4。研究表明，随着表面活性剂载量的提高，有机碳含量增加，在高载量样品中，其吸附性能并没有随有机碳增加而增强，反而在达到最大值后逐渐下降。

表 5-4　有机膨润土对硝基苯、苯酚、β-萘酚和苯胺的吸附系数及标化吸附系数

样品	TOC	硝基苯			苯酚			β-萘酚			苯胺		
	/%	K_d	K_{sf}	K_{clay}	K_d	K_{sf}	K_{clay}	K_d	K_{sf}	K_{clay}	K_d	K_{sf}	K_{clay}
20CTMAB	4.7	19.2	408.5	22.2	15.7	334.0	18.1	955	20 311	1102	14.2	302.1	16.4
40CTMAB	9.1	45.2	496.7	53.4	46.4	509.9	54.8	2096	23 032	2475	32.7	359.3	38.6
60CTMAB	12.6	63.8	506.3	76.0	67.1	532.5	80.0	3085	24 485	3677	52.7	418.3	62.8
80CTMAB	16.6	93.3	562.0	115.3	104.4	628.9	129.0	4481	26 993	5539	73.1	440.4	90.4
100CTMAB	20.7	113.5	548.3	147.4	140.5	678.7	182.5	6416	30 996	8333	89.1	430.4	115.7

续表

样品	TOC	硝基苯			苯酚			β-萘酚			苯胺		
	/%	K_d	K_{sf}	K_{clay}	K_d	K_{sf}	K_{clay}	K_d	K_{sf}	K_{clay}	K_d	K_{sf}	K_{clay}
120CTMAB	22.3	116.9	524.2	155.2	148.4	665.5	197.1	7415	33 251	9847	94.9	425.6	126.0
140CTMAB	25.4	98.6	388.2	135.1	142.8	562.2	195.6	—	—	—	72.7	286.2	99.6
160CTMAB	26.1	70.4	269.7	101.3	126.5	484.7	182.0	9145	35 039	13 159	69.5	266.3	100.0
180CTMAB	28.7	57.6	200.7	90.1	122.4	426.5	191.5	8921	31 086	13 962	63.5	221.3	99.4
200CTMAB	30.0	53.9	179.7	88.7	108.5	361.7	178.5	7333	24 443	12 061	57.9	193.0	95.2
250CTMAB	33.0	30.9	93.6	61.8	69.8	211.5	139.6	—	—	—	35.5	107.6	71.0
300CTMAB	34.1	23.5	68.9	53.9	61.7	180.9	141.5	—	—	—	28.9	84.8	66.3

注：β-萘酚最高载量样品是采用的略高于 3 倍 CEC 的样品，并未在表中列出。K_d为有机污染物在有机膨润土上的吸附系数（$mL \cdot g^{-1}$）；K_{sf}为有机碳标化的吸附系数；K_{clay}为蒙脱石标化的吸附系数。

有机碳标化过的吸附系数并不为常数，且呈现出先增大后减小的变化趋势（图 5-9，表 5-4）。主要表现为低载量情况下，K_{sf}随着载量的增加而增大；在高载量样品中，K_{sf}随着载量的增加而降低；最大值出现在 0.8 CEC～1.2 CEC 样品的 K_{sf}增长平台区间内，在 1.2 CEC 载量附近 K_{sf}达到最大；β-萘酚在 1.6 CEC 载量时，吸附量最大。同样难以用单一的分配理论解释这一结果。

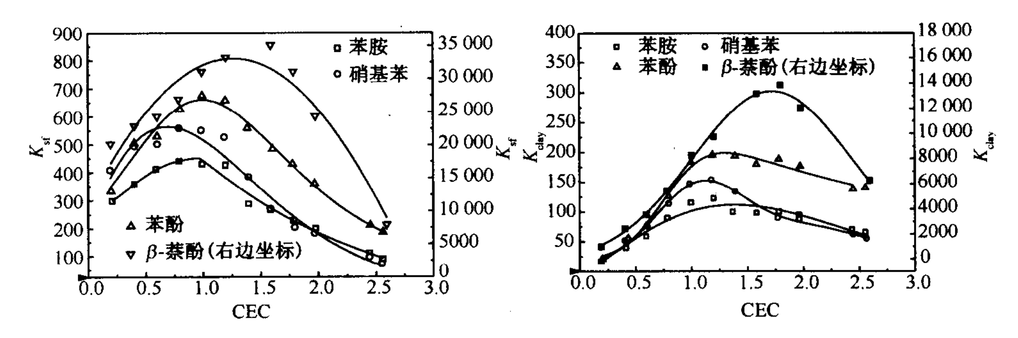


图 5-9　硝基苯、苯酚、β-萘酚和苯胺在有机膨润土上标化吸附系数（K_{sf}和 K_{clay}）与表面活性剂载量间的关系

有机膨润土中矿物质量组分标化的分配系数（K_{clay}）与其中表面活性剂载量的关系变化见图 5-9。结果表明，硝基苯、苯酚、苯胺和 β-萘酚表现出先增长后降低的变化趋势，硝基苯、苯酚和苯胺的转折点在 1.2 CEC 载量附近，β-萘酚的转折点位于 1.6 CEC 附近。

无论用 K_{sf}、还是用 K_{clay}来衡量有机膨润土的吸附性能，都显示出有机膨润

土的标化吸附系数先增大后减小的变化趋势，这表明有机膨润土的吸附性能并不完全由有机碳和蒙脱石含量这两个因素决定。

综合有机膨润土 CTMAB 载量、构型以及层间域高度等相关信息，结合 CTMAB 分子结构，参照干态情况下有机蒙脱石层间离子排列情况，可以大致确定层间域内有机相的组成和结构状况。

晶胞是矿物组成的基本结构单元，蒙脱石理想晶胞参数为 $a_0=0.52$ nm，$b_0=0.90$ nm，内蒙古膨润土为纯度很高的蒙脱石，假定其化学组成符合蒙脱石的理想结构，则单位质量蒙脱石晶胞在垂直于 c 轴平面上的投影面积为

$$S_{cell}=a_0\times b_0=0.47\ (nm^2) \tag{5-3}$$

式中：S_{cell}为蒙脱石单位晶胞投影面积（$nm^2\cdot 个^{-1}$）。单位晶胞蒙脱石的层间域内空间体积可由式（5-4）计算：

$$V_{cell}=S_{cell}\times\Delta d \tag{5-4}$$

式中，V_{cell}为单位晶胞层间域体积（$nm^3\cdot 个^{-1}$），Δd 为层间域高度（nm），在数值上等于所测样品 d_{001}值减去结构单元层厚度 0.96 nm。实际上 Δd 值反映了表面活性剂对膨润土的膨胀性大小。层间域空间内填充的是有机表面活性剂和水分子，金属阳离子的体积比较小，且填充于水分子呈紧密堆积时形成的四面体或八面体孔隙内，可以忽略不计。

若使用的样品单位晶胞电荷为$-0.82e$，则单位电荷（交换点）S_E所占面积为 $S_{cell}/0.82=0.57\ nm^2$，单位电荷作用范围半径 r_e 的值为 0.43 nm。根据 TOC 测定的结果，以 CEC 表达的表面活性剂实际载量 Q_L(CEC) 代表了每个电荷位置交换表面活性剂离子和分子的个数，则单位晶胞内交换的离子个数为 $N=0.82\times Q_L/CEC$。

根据文献[31,32]可以计算出 25℃时单个 $CTMA^+$ 的体积为

$$V_{CTMA^+}(nm^3)=5.40n_{CH_3}+2.705n_{CH_2} \tag{5-5}$$

式中：n_{CH_3}、n_{CH_2} 分别为表面活性剂的甲基、亚甲基数量。那么，$V_{CTMA^+}=0.623\ nm^3$。由此可计算出单位晶胞内有机离子和分子占据的体积 V_1、水分子占据的体积 V_2。不考虑吸附膨胀及其他结构因素，有机膨润土层间域水分子的体积就是其潜在的吸附体积。

层内单位晶胞体积 V_{cell}，结合膨润土中 $CTMA^+$ 实际交换个数，可得出单位体积内层间域空间体积内 $CTMA^+$ 密度，即 $CTMA^+$ 层间堆积密度 $\rho_v(g\cdot cm^{-3})$：

$$\rho_v=(M_{CTMA^+}\times N_{CTMA^+}+M_{CTMAB}\times N_{CTMAB})/(V_{cell}\times 6.02\times 10^{23})\times 10^{21} \tag{5-6}$$

式中：M_{CTMA^+}为 $CTMA^+$ 的摩尔质量（284.57 $g\cdot mol^{-1}$）；M_{CTMAB}为 CTMAB 摩尔质量（364.47 $g\cdot mol^{-1}$）。N_{CTMA^+} 为晶胞中 $CTMA^+$ 的个数；N_{CTMAB} 为 CTMAB分子的个数。原土和各种有机膨润土相应参数的计算值见表 5-5。

表 5-5　膨润土与有机膨润土层间结构分析结果

样品	Δd/nm	V_{cell}/nm^3	N/个	V_1/nm^3	V_2/nm^3	V_1/V_2	ρ_v/(g · cm^{-3})	TOC/%
NM	0.88	0.41	—	—	0.41	—		0.03
20CTMAB	1.02	0.48	0.16	0.10	0.38	0.27	0.16	4.7
40CTMAB	2.06	0.96	0.33	0.20	0.76	0.27	0.16	9.1
60CTMAB	2.17	1.02	0.49	0.31	0.71	0.43	0.23	12.6
80CTMAB	2.19	1.02	0.66	0.41	0.62	0.66	0.30	16.6
100CTMAB	2.29	1.07	0.82	0.51	0.56	0.91	0.33	20.7
120CTMAB	2.54	1.19	0.98	0.61	0.58	1.06	0.39	22.3
140CTMAB	2.74	1.28	1.14	0.71	0.57	1.25	0.44	25.4
160CTMAB	2.91	1.36	1.31	0.81	0.55	1.48	0.48	26.1
180CTMAB	3.12	1.46	1.46	0.91	0.55	1.66	0.52	28.7
200CTMAB	3.16	1.48	1.62	1.01	0.47	2.16	0.57	30.0
250CTMAB	3.16	1.48	2.01	1.25	0.23	5.52	0.73	33.0
300CTMAB	3.24	1.52	2.10	1.31	0.21	6.31	0.75	34.1

表面活性剂负载量决定了有机膨润土的有机碳含量、层间域高度。随合成时表面活性剂投加量提高，有机膨润土中表面活性剂的负载量逐渐提高，在低于2.5倍CEC时，负载量和投加量呈正相关。有机分子越多，占据的体积越大，水分子占据的体积却逐渐减少，两者呈负相关。比较发现，有机分子/离子与水分子体积的比例，随表面活性剂载量提高而逐渐变大，且变化幅度很大，从20CTMAB-膨润土的0.27变为300CTMAB-膨润土的6.31。有机分子/离子与水体积的比例在1.0 CEC～1.2 CEC时十分接近，相应有机膨润土对有机污染物的吸附效率最高。晶胞内有机离子和分子的堆垛密度与表面活性剂载量的变化趋势相同，即从最低的0.16 g · cm^{-3}增大到0.75 g · cm^{-3}，参考CTMAB晶体密度0.96 g · cm^{-3}可知，层间域内CTMAB均处于“似液态”的状态存在；但在高载量CTMAB-膨润土中，CTMAB的堆垛密度已接近晶态的密度。

有机膨润土对水中有机污染物吸附作用表现为：在CTMAB的交换量低于1.0 CEC时，有机膨润土吸附水中有机污染物的效率随CTMAB的交换量逐渐提高；高于1.2 CEC交换量时，CTMAB-膨润土的吸附效率逐渐降低；其中100～120CTMAB-膨润土的吸附效率最大。吸附/分配理论认为，吸附剂的有机碳含量越高则越有利于吸附疏水有机污染物，但这一理论不能解释层间结构性质计算的结果。高于1.2 CEC的CTMAB-膨润土中，有机碳含量、有机分子体积、有机分子与水的体积比例仍随着表面活性剂载量的提高而增加，但其吸附效率却继续下降。即在高载量CTMAB-膨润土中，烷基链的增加没有促进对有机污染物的分配作用，反而对其产生抑制作用。

了解表面活性剂离子和单位电荷所占截面积，就可知道表面活性剂在蒙脱石上的极限吸附量（饱和吸附量）。假设单位电荷所占的面积（0.57 nm^2）完全被表面活性剂（0.41×0.49＝0.19 nm^2）占据，则表面活性剂在蒙脱石上达到最大理论负载量为 0.57/0.19＝300％ CEC。考虑到 CTMAB 含有三个甲基基团，阳离子端较大，以及 Br^- 的存在，最大负载量要小于 3 倍 CEC，与实际最大负载量为 2.5 CEC 相符。

4 种芳香有机污染物的结构如图 5-10 所示，根据苯环的空间尺寸（0.74 nm×0.67 nm×0.34 nm)，可以认为，当膨润土层间表面活性剂之间的间隙宽度小于 0.34 nm 时，上述芳香有机分子难以通过致密的表面活性剂有机相。即从“有效吸附空间”的结构概念，可解释堆垛密度高的有机膨润土吸附能力并不与有机碳含量呈正相关、有机膨润土的 K_{oc}并不为常数的现象。因此，引入有机膨润土“有效吸附空间”的概念，可弥补以往仅通过有机碳含量来衡量有机膨润土吸附性能的不足。

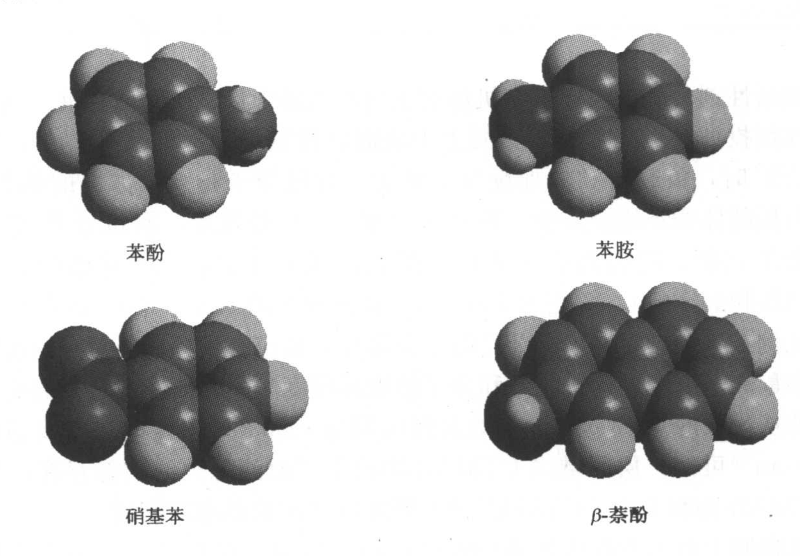


图 5-10　苯酚、苯胺、β-萘酚和硝基苯分子结构模型

在低载量的情况下，有机膨润土 K_{oc}值升高。如果把有机离子之间形成的非极性环境界面定义为 V_o，有机离子与无机离子/水分子形成的极性环境界面定义为 V_I，V_o与 V_I比值将由有机离子替换无机离子的结构决定。在低载量情况下（<1.0 CEC)，对于有机离子替换无机离子的过程而言，由于层间域内较强的极性环境作用，下一个有机离子的替换一定是发生在尽可能接近的无机阳离子的位置上，相邻的有机离子间会形成疏水的非极性环境。替换在整个层间域来说是非均匀分布的。有机离子与无机离子/水分子两者间界面上的非极性环境一定弱于

有机离子之间的界面，这样有机相整个内部都是 V_o，其整体外缘才是 V_I，新增加的有机离子对前者的贡献远大于对后者的贡献。因此，V_o与 V_I比值会随着有机相的增大而增大。随着交换量的增加，无机离子极性界面形成的抑制作用减小，有机离子有效吸附表面增大，导致 K_{oc}值升高。

在高载量的情况下，有机膨润土 K_{oc}值升高。对于表面活性剂烷基链而言，在没有额外的表面活性剂分子进入层间的时候，其截面具有最大的自由面。每一个烷基链都可以有足够的空间与目标污染物接触，相对于有机污染物而言，具有最大有效吸附表面。当有额外的表面活性剂分子吸附到有机离子上时，由于烷基链之间的间距减小，烷基链之间紧密接触，难以容纳有机污染物分子，使得烷基链的有效吸附表面和有效吸附空间减少，即产生空间位阻效应。导致高载量表面活性剂的有机膨润土吸附有机污染物 K_{oc}值降低。

当 CTMAB 负载量为 2.56 CEC 时，层间表面活性剂的载量达到最高，预测此时每个有机离子周围可吸附 1.6 个有机分子，层间有机相已经形成较为致密的类似结晶态的固体结构，分子间距离已经十分靠近，容纳包括水分子在内其他物质的有效吸附空间极其有限，所以最高载量时，有机膨润土的吸附性能较差，这与吸附实验结果相一致。

5.3　有机膨润土吸附有机蒸气的结构-效应关系

干燥土壤和水未饱和的土壤矿物（特别是黏土）是气态有机物的强吸附剂。在干燥土壤中，黏土矿物质表面的吸附作用远大于有机质的分配作用，但在水分子层强烈的竞争吸附作用下，在水含量达到饱和时土壤矿物质对有机物的表面吸附能力大大减弱，分配作用成为主要吸附机制。我们的研究表明，有机膨润土吸附处理有机废气的性能好于对水中有机物的吸附（图 4-7），且不存在表面活性剂脱附而造成的二次污染问题。因此，有机膨润土在有机废气吸附处理中有广阔的应用前景。

有机膨润土对有机气体的吸附包括表面吸附作用、分配作用和特殊作用。用线性溶剂化能理论（LSER）能定量描述有机膨润土吸附 VOC 的机制构成，吸附作用力包括空穴/弥散作用、π-/n-电子作用、氢键酸作用、氢键碱作用以及极化/偶极作用，$\lg K_c = 0.434 + 0.968R_2 - 0.0886\pi_2^H + 2.170\sum\alpha_2^H + 1.611\sum\beta_2^H + 0.417\lg L^{16}$。为进一步研究有机膨润土吸附不同 VOC 的结构-效应关系，选择苯系物、烷烃、氯代烷烃、氯代烯烃、酯、醚、酮 7 类 20 种常见 VOC，探讨了有机膨润土-VOC 相互作用的吸附机制构成、相对贡献和吸附性能。有机膨润土对 VOC 的吸附作用仍然表现出类似分子筛的吸附选择性，吸附能力的大小与有机物的相对分子质量、分子结构、饱和蒸气压、沸点等物理化学性质有关，对苯系

物和相对分子质量较大的酯类、酮类等的吸附作用较强（具体见第 4 章）。

CTMAB-膨润土吸附 VOC 的作用力主要来自空穴/弥散作用、氢键酸作用、氢键碱作用、π-/n-电子作用，极化/偶极作用对大多数 VOC 吸附没有贡献。LSER和吸附/分配模型两种方法对有机膨润土吸附有机物行为的描述和解释不同在于对吸附过程的分解和定义方式不同，LSER 按照吸附质与吸附剂间的分子相互作用类型来分解吸附机制，而吸附/分配模型则主要依据吸附剂本身不同成分性质的差异来对吸附作用进行分类。

5.4 小 结

用有机阳离子改性后，膨润土表面逐渐由亲水性变为疏水性。用短碳链改性的有机膨润土对水中有机污染物主要起表面吸附作用，而长碳链改性的有机膨润土对有机物的吸附机制取决于表面活性剂的负载量。根据有机黏土层间有机质的结构和吸附特征的演化规律，提出了“吸附-结构模型”，即在较低负载量时，通过阳离子交换作用吸附到土壤上的表面活性剂形成了一层表面吸附膜，对有机物产生较强的表面吸附作用；在较高负载量时，表面吸附膜逐渐转化成吸附能力相对较弱的分配相，对有机物产生弱分配作用。用线性溶剂化能理论（LSER）定量描述了有机膨润土吸附 VOC 的机制构成，吸附作用力包括空穴/弥散作用、π-/n-电子作用、氢键酸作用、氢键碱作用以及极化/偶极作用。有机膨润土的构效关系研究为设计生产新型高效多功能有机膨润土及其在有机废水、废气处理中应用提供了理论依据。

参 考 文 献

1 Smith J A, Galan A. Sorption of nonionic organic contaminant to single and dual-organic cation bentonites from water. Enviro Sci Technol, 1995, 29: 685～692

2 Boyd S A, Mortland M M, Chiou C T. Sorption characteristics of organic compound on hexadecyltrmethylammonium-smectite. Soil Sci Soc Am J, 1988, 52: 652～657

3 Zhu L, Chen B, Shen X. Sorption of phenol, *p*-nitrophenol, and aniline to dual-cation organobentonites from water. Environ Sci Technol, 2000, 34: 468～475

4 Zhu L, Chen B. Sorption behavior of *p*-nitrophenol on the interface between anion-cation organobentonite and water. Environ Sci Technol, 2000, 34: 2997～3002

5 Boyd S A, Lee J F, Mortland M M. Attenuating organic contaminant mobilty by soil modification. Nature (London), 1988, 333: 345～347

6 Lee J F, Crum J R, Boyd S A. Enhanced retention of organic contaminant by soils exchanged with organic cations. Environ Sci Technol, 1989, 23: 1365～1372

7 Sheng G, Xu S, Boyd S A. Mechanism(s) controlling sorption of neutral organic contaminant by surfactant-derived and natural organic matter. Environ Sci Technol, 1996, 30: 1553～1557

8 Sheng G, Wang X, Wu S et al. Enhanced sorption of organic contaminant by smectitic soils modified with a cationic surfactant. J Environ Qual, 1998, 27: 806～814
9 朱利中，陈宝梁. 有机膨润土在废水处理中的应用及其进展. 环境科学进展，1998，6 (3)：53～61
10 王晓蓉，吴顺年，李万山等. 有机黏土矿物对污染环境修复的研究进展. 环境化学，1997，16 (1)：1～13
11 Xu S, Sheng G, Boyd S A. Use of organoclay in pollution abatement. Advances in Agronomy, 1997, 59: 25～62
12 Smith J A, Jaffe P R, Chiou C T. Effect of ten quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water. Environ Sci Technol, 1990, 24: 1167～1172
13 Karickhoff S W, Brown D S, Scott T A. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. Water Reseach, 1979, 13: 241～284
14 Chiou C T, Peters L J, Freed V H. A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compound. Science, 1979, 206: 831～832
15 朱利中，陈宝梁. 多环芳烃在水/有机膨润土间的分配行为. 中国环境科学，2000，20 (2)：119～123
16 Zhu L, Chen B, Tao S et al. Interactions of organic contaminant with mineral-adsorbed surfactants. Environ Sci Technol, 2003, 37: 4001～4006
17 Ko S O, Schlautman M A, Carraway E R. Partitioning of hydrophobic organic compound to sorbed surfactants. 1. Experimental studies. Environ Sci Technol, 1998, 32: 2769～2775
18 Nayyar S P, Sabatini D A, Harwell J H. Surfactant adsolubilization and modified admicellar sorption of nonpolar, polar, and ionizable organic contaminant. Environ Sci Technol, 1994, 28: 1874～1881
19 Bonczek J L, Harris W G, Kizza-Nkedi P. Monolayer to bilayer transitional arrangements of hexadecyltrimethylammonium cations on Na-montmorillonite. Clays Clay Miner, 2002, 50: 11～17
20 Li Z, Bowman R S. Sorption of perchloroethylene by surfactant-modified zeolite as controlled by surfactantloading. Environ Sci Technol, 1998, 32: 2278～2282
21 El Nahhal Y. Adsorption mechanism of chloroacetanilide herbicides to modified montmorillonite. J Environ Sci Health, Part B, 2003, 38: 591～604
22 Cadena F, Cazares E. Use of organozeolites for the removal of organic contaminant from water. In: Sahwney B(Ed). Organic Pollutant in the Environment. CMS Workshop Lectures. The Clay Minerals Society: Boulder, CO, 1996. 69～94
23 陈宝梁. 表面活性剂在土壤有机污染修复中的作用及机理. 浙江大学博士学士论文，2004
24 Sun B, Inskeep W P, Boyd A S. Sorption of nonionic organic compound in soil-water systems containing a micelle-forming surfactants. Environ Sci Technol, 1995, 29: 903～913
25 Ko S, Schlautman M A. Partitioning of hydrophobic organic compound to sorbed surfactants. 2. Model development/predictions for surfactant-enhanced remediation applications. Environ Sci Technol, 1998, 32: 2776～2781
26 Holsen T M, Taylor E R, Seo Y C et al. Removal of sparingly soluble organic chemical from aqueous solutions with surfactant-coated ferrihydrite. Environ Sci Technol, 1991, 25: 1585～1589
27 Sun S, Jaffe P R. Sorption of phenanthrene from water onto alumina coated with dianionic surfactants. Environ Sci Technol, 1996, 30: 2906～2913
28 Nayyar S P, Sabatini D A, Harwell J A. Surfactant adsolubilization and modified admicellar sorption nonpolar, polar, and ionizable organic contaminant. Environ Sci Technol, 1994, 28: 1874～1881

29 Chen B, Zhu L, Zhu J et al. Configuration of the bentonite-sorbed myristylpyridinium cation and their influences on the uptake of organic compound. Environ Sci Technol, 2005, 39: 6093～6100

30 Tian S L, Zhu L Z, Shi Y. Characterization of sorption mechanisms of VOC with organobentonites using a LSER approach. Environ Sci Technol, 2004, 38 (2): 489～495

31 Patrick H N, Warr G G, Manne S et al. Surface micellization patterns of quaternary ammonium surfactants on mica. Langmuir, 1999, 15 (5): 1685～1692

32 Gruen D W R. A model for the chains in amphiphilic aggregates. 1. Comparison with a molecular dynamics simulation of a bilayer. J Phys Chem, 1985, 89 (1): 146～153

第6章　有机膨润土合成-废水处理一体化工艺

我国水资源短缺，大量废水特别是精细化工和染料等行业排放的难降解有机废水，造成水污染尤其是持久性有机污染日益严重，影响经济社会的可持续发展及人类的健康。例如，2001年，我国医药制造业和化学工业废水的发生量分别为3.16亿t和38.35亿t，而达标排放率仅为57%～63%，城市生活污水排放量每年约为195亿t，处理率不到20%。造成水污染严重的主要原因之一是缺少经济、高效的吸附处理难降解有机废水的实用技术。由于特殊的纳米结构-效应，有机膨润土的吸附性能及其回收利用等方面优于常见的活性炭，能有效吸附处理废水中难降解有机污染物，在环境保护，特别是废水处理中有广泛的应用前景。如有机膨润土可望用于吸附处理医药、农药、染料、印染等行业的高浓度难降解有机废水，也可用作垃圾填埋场的防渗材料；无机-有机复合膨润土可同时有效吸附处理城市生活污水中难降解有机污染物和磷酸盐。

近十多年，国内外许多学者深入研究了有机膨润土吸附水中有机污染物的性能及机制，为有机膨润土在废水、废气吸附处理等环境污染控制及修复提供了理论依据。但有机膨润土固-液分离困难、部分表面活性剂脱附、处理成本高及回收利用难等问题，一直制约着有机膨润土在实际废水处理工程中的应用。为此，我们从废水处理工艺角度入手，深入研究了有机膨润土吸附处理废水的工艺，开发了有机膨润土合成-废水吸附处理一体化新工艺，试图解决废水处理工艺复杂、成本高、有机膨润土固-液分离及回收利用难、表面活性剂污染等问题，为有机膨润土在实际废水处理工程中的应用提供技术支撑。

6.1　有机膨润土在废水处理中的应用

有机膨润土对水中有机污染物具有较强的吸附能力。如用溴化十八烷基三甲基铵（OTMAB）改性膨润土（CEC为74.64 $cmol \cdot kg^{-1}$），制得的OTMAB-膨润土对水中对硝基苯酚、苯酚、α-萘胺的去除率分别为98.8%、77.3%、96.9%[1]。一系列单阳离子有机膨润土对水中菲、蒽、萘、芘等多环芳烃（PAH）的去除率均大于90%[2]；有机膨润土对PAH的吸附系数K_{oc}比土壤或沉积物高15～23.9倍，有望应用到土壤/地下水有机污染的修复。

有机膨润土吸附性能与膨润土的阳离子交换容量（CEC）及表面活性剂的交换量（负载量）有关。如水中对硝基苯酚的去除率与膨润土的CEC呈负相关，

而吸附容量与 CEC 呈正相关（表 6-1）。

表 6-1 100CTMAB-膨润土吸附处理对硝基苯酚（PNP）的效率及吸附容量

膨润土	CEC/(cmol · kg^{-1})	去除率[1)]/%	平衡吸附量/(mg · g^{-1})
地矿一	82	97.86	280
地矿二	100	93.72	311
内蒙古一	104	80.54	359

1）PNP 浓度 10 mg · L^{-1}，吸附剂用量 5 g · L^{-1}。

CTMAB-膨润土吸附处理水中有机物效果显著：菲的去除率大于 95%，对硝基苯酚的去除率大于 90%，吸附容量大于 350 m · g^{-1}；有机膨润土吸附处理染料废水效果显著（图 6-1）。

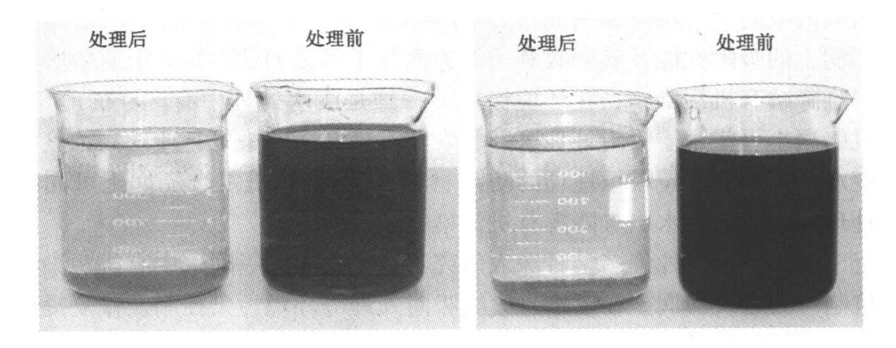


图 6-1 有机膨润土吸附处理染料废水的效果

100CTMAB-膨润土（0.1g · 20mL^{-1}）吸附处理不同浓度的苯胺、硝基苯、对硝基苯酚、菲、β-萘酚、苯酚及酸性大红染料的去除率见表 6-2。100CTMAB-膨润土对水中有机污染物的去除率为菲＞酸性大红＞β-萘酚＞对硝基苯酚＞苯酚＞硝基苯＞苯胺；去除效果随有机物辛醇/水分配系数 K_{ow} 的增大而增大。如 β-萘酚和菲的 $\lg K_{ow}$ 分别为 2.71 和 4.46，其去除率分别达 96.8% 和 99.9%；苯胺的 $\lg K_{ow}$ 为 0.9，其去除效果最差。

表 6-2 100CTMAB-膨润土对不同浓度的有机物的去除率

有机物浓度/(mg · L^{-1})		20	40	60	80	100
有机物去除率/%	苯酚	55.0	46.7	45.5	42.9	42.6
	对硝基苯酚	84.1	85.2	85.5	86.0	86.5
	β-萘酚	94.3	95.8	96.3	96.6	96.8
	苯胺	24.1	26.6	22.6	24.6	27.8
	硝基苯	32.4	34.0	34.8	34.8	34.7
	酸性大红	98.9	99.3	99.9	99.5	99.8
	菲	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9

进一步提高吸附处理废水的效率、改善固-液分离效果、降低处理成本、实现有机膨润土的绿色回收利用、消除有机物的二次污染是有机膨润土广泛应用于废水处理工程必须解决的关键科学技术问题。目前采用的主要方法包括有机膨润土与无机絮凝剂联合使用、多次吸附处理废水、有机膨润土回收利用等。

1. 有机膨润土与无机絮凝剂联合使用

有机膨润土吸附处理有机废水时，有机污染物的浓度大大降低。然而，废水处理过程中有少量表面活性剂从有机膨润土上脱附，导致废水 COD_{Cr}没有明显下降；此外，废水处理过程中污泥的固-液分离速度较慢。为此，将有机膨润土与 $Al_2(SO_4)_3$联合处理有机废水[3]，有机污染物的去除率略有增加，COD_{Cr}明显下降（表 6-3），固-液分离速度大大加快，基本解决了有机膨润土吸附处理废水的关键技术问题。

表 6-3　废水有机污染物及 COD_{Cr}的去除率（单位：%）[1)]

物质	去除率					
	α-萘胺	COD_{Cr} [2)]	β-萘胺	COD_{Cr} [3)]	α-萘酚	COD_{Cr} [4)]
80CTMAB-膨润土	73.8	19.0	73.8	21.1	91.3	34.9
$Al_2(SO_4)_3$	—	7.6	—	6.7	32.5	5.8
80CTMAB-膨润土＋$Al_2(SO_4)_3$	75.6	35.5	75.0	38.7	92.4	68.1

1）1.0g 80CTMAB-膨润土/500 mL 废水，COD_{Cr} ～ 200 mg · L^{-1}。于 500 mL COD_{Cr} 约为 200 mg · L^{-1}的废水中加入 1.0 g 80 CTMAB-膨润土或 2 mL 10% $Al_2(SO_4)_3$。

2)～4）分别为含 α-萘胺、β-萘胺、α-萘酚废水中 COD_{Cr}去除率。

2. 多次吸附处理废水

为降低处理成本，研究了有机膨润土多次使用的可能性[4]。结果表明，有机膨润土可多次处理有机废水（表 6-4），且吸附性能良好，具有一定实用价值。

表 6-4　有机膨润土多次吸附处理苯酚废水的去除率（单位：%）

吸附次数	苯酚去除率			
	120CTMAB	120CPC	120DTMAB	120CTMAB/60SDS
1	79.54	61.81	76.66	50.33
2	69.13	50.63	62.72	39.88
3	62.58	38.69	46.07	22.46
4	52.18	35.60	34.07	13.94
5	41.00	29.05	23.62	8.91
6	37.15	27.51	6.59	0
7	26.36	22.12	6.97	0
8	12.87	20.19	0.78	0

3. 有机膨润土回收利用

为消除废水吸附处理后有机膨润土造成的二次污染，朱利中等[3,5]采用在氮气保护下碳化的方法回收有机废水吸附处理后的有机膨润土，并用于废水的吸附处理；发现0.5 g回收的碳化有机膨润土处理25 mL浓度为5 $\mu g \cdot mL^{-1}$的苯胺溶液，其去除率超过80%。回收的有机膨润土也可制备成高性能的VOC中孔吸附材料[6]，在有机废气的吸附处理中有很好的应用前景。

6.2 有机膨润土合成-废水处理一体化工艺介绍

常见的有机膨润土吸附处理有机废水工艺由有机膨润土合成和有机废水处理两个独立的工艺构成。有机膨润土合成工艺主要有湿法、预凝胶法、干法。湿法是目前使用较多的膨润土改性方法，其步骤如下：将一定量的膨润土分散于表面活性剂溶液中，在60～70℃恒温水浴中搅拌2 h，阳离子表面活性剂和膨润土层间的交换性阳离子充分交换后，分离得到的产物经过滤、洗涤、烘干、粉碎，制得有机膨润土。这种方法在制浆时需恒温水浴加热，搅拌、烘干和粉碎的过程耗时、耗能，同时会产生大量含表面活性剂的废水，需进一步处理；合成工艺稳定性将直接影响有机膨润土的质量。此外，由于表面疏水性增强，在废水处理过程中有机膨润土固-液分离困难，不利于有机膨润土污泥的回收利用。这些问题影响了有机膨润土在废水吸附处理和环境污染修复中的应用。

为了解决有机膨润土固-液分离问题，曾有人提出在膨润土中加入一定量的致孔剂，经过焙烧制成颗粒状的膨润土，提高水/土分离性能。但用这种方法制备有机膨润土的有机碳含量较低，工艺流程更为复杂，增加了有机膨润土产品的制备成本。在实际废水处理工程中，也有一些研究者直接将膨润土、高岭土、硅藻土、表面活性剂、硫酸铝、硫酸亚铁复合剂投加到待处理的废水中，利用膨润土等黏土的吸附和混凝作用去除水中的污染物。

在大量研究的基础上，我们提出了有机膨润土合成-废水处理一体化新工艺（图6-2)，即将膨润土与表面活性剂直接投入待处理的有机废水中（若处理含表面活性剂的有机废水，如印染废水，只需加入膨润土），经搅拌、沉淀，同时进行有机膨润土合成和有机污染物吸附处理；废水达标后排放，污泥循环利用。该工艺省略了有机膨润土制备的整套工序，节约能源和水资源；废水处理工艺流程简单、操作方便，消除了有机膨润土制备和使用过程中表面活性剂的二次污染；吸附处理有机废水的效率优于传统方法制备的有机膨润土，能显著降低废水处理的成本，易于推广使用，成果已获得国家发明专利（专利号：ZL 03116257.6)。该工艺技术推广应用后，必将产生很大的环境效益和经济效益。

在模拟的有机废水中，直接加入一定量的膨润土与溴化十六烷基三甲铵

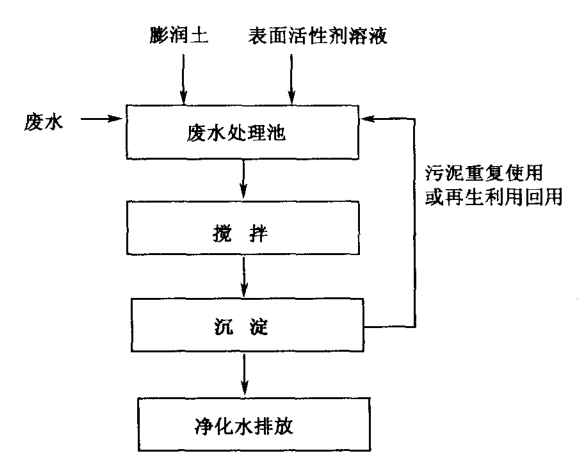


图 6-2　有机膨润土合成-废水处理一体化工艺示意图

（CTMAB）来吸附处理水中的对硝基苯酚，比较研究了有机膨润土-废水处理一体化和传统吸附处理的工艺参数、对硝基苯酚的等温吸附曲线，探讨了一体化工艺对模拟有机废水中苯胺、β-萘酚、苯酚、硝基苯和实际印染废水的处理效果。

6.2.1　一体化工艺吸附处理水中对硝基苯酚的工艺参数

起始浓度为 50 mg · L^{-1}的对硝基苯酚水溶液中，加入 0.1 g 膨润土原土及 1 CEC的 CTMAB，振荡时间对水中对硝基苯酚去除率的影响如图 6-3 所示。结果表明，一体化工艺吸附水中对硝基苯酚的速度快，20 min 后去除率已达 70%左右，60 min 后吸附完全达到平衡。

有机膨润土合成-废水处理一体化工艺中 CTMAB 对水中对硝基苯酚去除率的影响见图 6-4。结果表明，加入的 CTMAB 量小于 1 CEC 时，随着表面活性剂

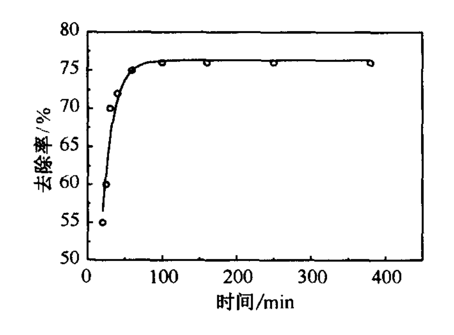


图 6-3　振荡时间对一体化工艺处理水中对硝基苯酚去除率的影响

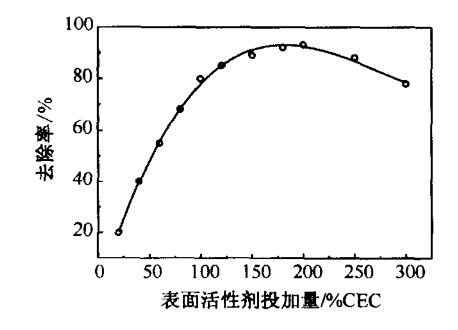


图 6-4　表面活性剂投加量对一体化工艺处理对硝基苯酚去除率的影响

加入量的增大，对硝基苯酚的去除率迅速增加；CTMAB 的用量在 1 CEC～2.5 CEC 时，对硝基苯酚的去除率基本恒定，CTMAB 的用量为 3 CEC 时，对硝基苯酚的去除率反而有所下降。

在 20 mL 对硝基苯酚溶液中，投加 0.1～0.5 g 膨润土，CTMAB 加入量为 1 CEC，对硝基苯酚的去除率随着膨润土投加量的增加而提高，膨润土加入量为 0.4 g 时，一体化工艺处理对硝基苯酚的效率达 90%。

6.2.2 一体化工艺与传统工艺的比较

应用传统工艺处理有机废水，需要预先制备有机膨润土，制备过程包括制浆、搅拌、过滤、洗涤、烘干、粉碎等步骤。例如，合成 1 t 有机膨润土，需要 10 t 水，搅拌 2 h 后，得到的产物过滤后，需用 3 t 左右的水多次洗涤，在整个生产过程中共产生了约 13 t 含有表面活性剂的废水。搅拌、烘干和粉碎步骤需大量的设备和能耗。有机膨润土合成-废水处理一体化新工艺（图 6-5）无需有机膨润土的合成工序，减少了合成设备的投资和运行费用，废水处理流程简单、操作方便，缩短了废水处理时间，能显著降低有机废水处理的成本。

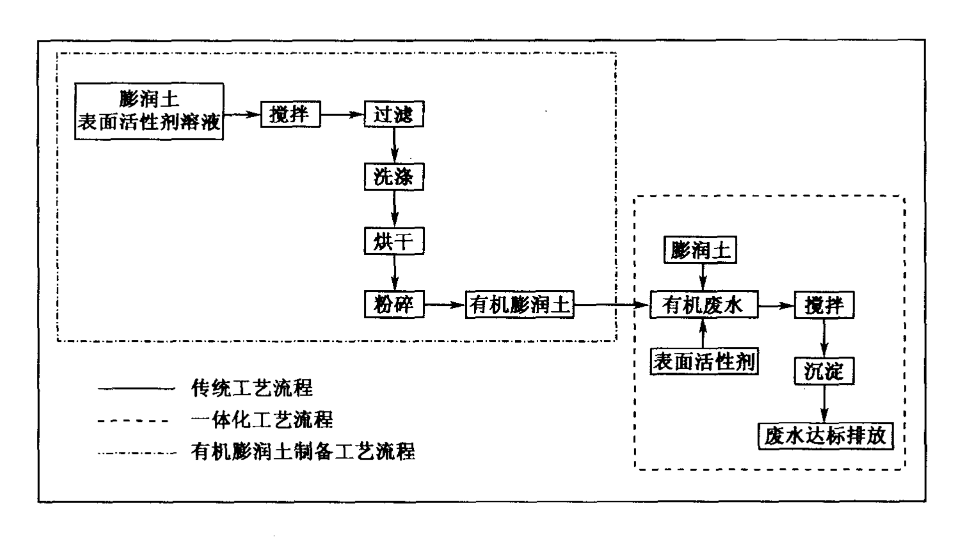


图 6-5 一体化工艺与传统工艺处理有机废水的工艺流程图

采用一体化工艺和传统工艺吸附处理废水，对硝基苯酚的等温吸附曲线如图 6-6所示。结果表明，CTMAB 加入量为 0.2 CEC～0.4 CEC 时，一体化工艺的吸附处理效果优于传统工艺；如 CTMAB 加入量为 0.4 CEC 时，一体化工艺对水中对硝基苯酚（100 mg · L^{-1}）的去除率为 59.5%，而传统工艺去除率仅为

24.6%。表面活性剂加入量较高（如 CTMAB 加入量为 0.6 CEC～1.0 CEC）时，溶液中的 CTMAB 会降低有机膨润土对硝基苯酚的吸附，导致一体化工艺的去除效果和传统工艺相近。研究还表明，处理 200～1000 mg • L^{-1} 的苯胺溶液、CTMAB 加入量为 1 CEC 时，一体化工艺对苯胺的去除率比传统有机膨润土吸附处理方法高约 10%。

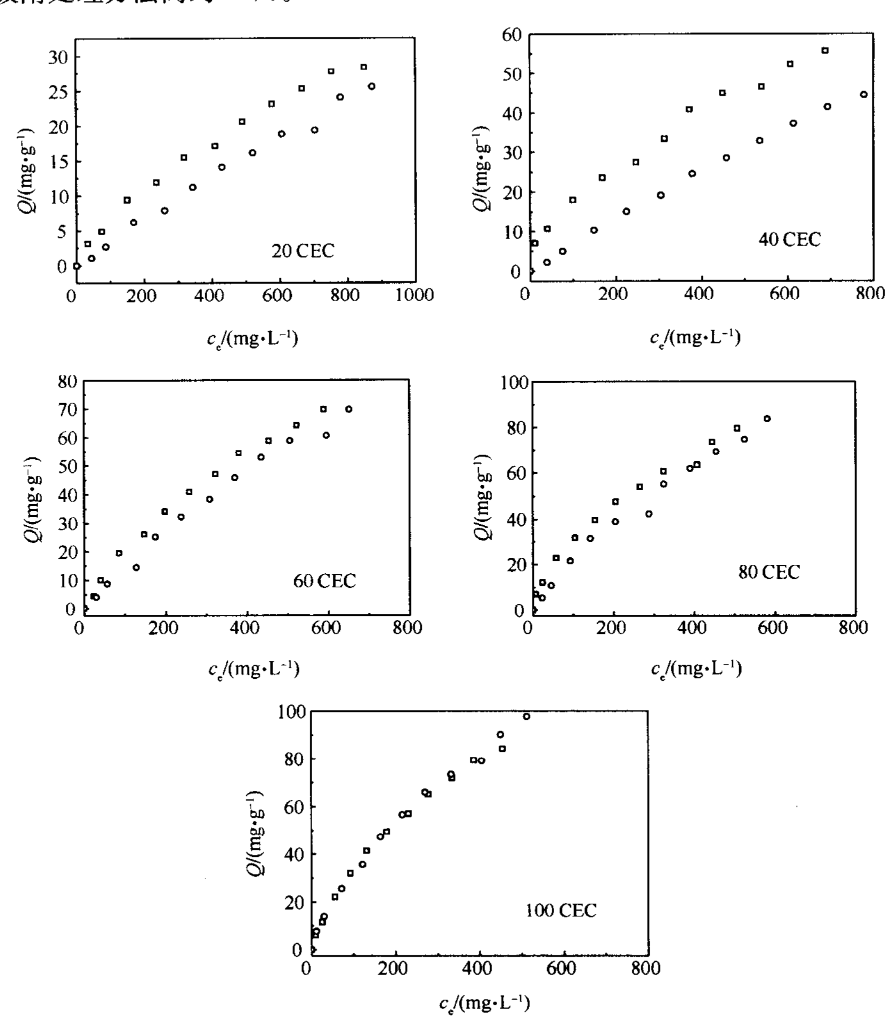


图 6-6　一体化工艺与传统工艺吸附处理水中对硝基苯酚的等温吸附曲线

□ 一体化工艺　○ 传统工艺

有机膨润土合成-废水处理一体化工艺能高效去除水中的多环芳烃，当

土：水为 1：100 时，CTMAB 加入量为 1 CEC 时，菲的去除率几乎为 100%；当土：水为 1：5000 时，菲的去除率仍达 90%。采用有机膨润土一体化工艺，实际印染废水的脱色率达 85%，COD_{Cr}去除率大于 70%。当丁基玫瑰红 B 染料浓度为10～50 mg · L^{-1}时，一体化工艺的去除率为 75%～85%。因此，有机膨润土合成-废水处理一体化工艺能显著降低废水处理的成本，易推广使用。

6.2.3 水中不同有机物的吸附处理效果

一体化工艺处理水中 β-萘酚、对硝基苯酚、苯酚、硝基苯和苯胺的等温吸附曲线呈线性（图 6-7）。在起始浓度为 20 mg · L^{-1}的 β-萘酚、对硝基苯酚、苯酚、硝基苯、苯胺 20 mL 溶液中，当加入 0.1 g 膨润土原土、1 CEC 的阳离子表面活性剂时，一体化工艺对 β-萘酚的去除率较高，对苯胺的去除效果最差（表 6-5）。

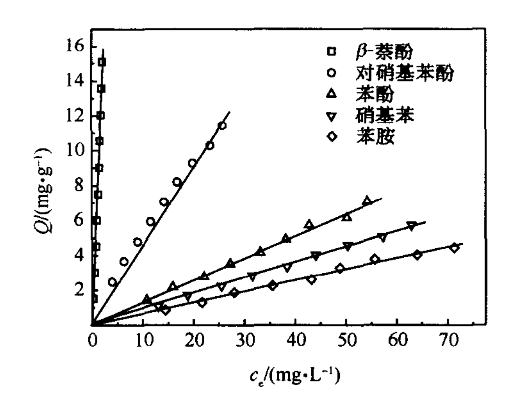


图 6-7　一体化工艺处理有机污染物的等温吸附曲线

表 6-5　一体化工艺吸附处理有机污染物的去除率

有机物	β-萘酚	对硝基苯酚	苯酚	硝基苯	苯胺
去除率/%	97.5	80.3	57.3	34.8	27.8

染料废水色度大、污染物浓度高、组成复杂、B/C 低、可生化性差，常含有微量表面活性剂。常见的物理化学法（包括化学混凝、吸附、化学氧化、光催化氧化、电解及膜分离等）和生化处理法（包括好氧生物处理、厌氧生物处理以及好氧-厌氧生物联合处理等）处理染料废水，成本高、效果差，很难达到国家废水排放标准。

针对这一情况，用有机膨润土合成-废水处理一体化工艺吸附处理染料废水。实验步骤如下：在烧杯中加入 500 mL 染料废水（COD_{Cr}为 989.3～1063.6 mg · L^{-1}），加入一定量的膨润土和少量 CTMAB，在室温下，搅拌 20 min，静置 30 min 后，

取上层清液，按标准方法测定 COD_{Cr}值，用稀释倍数法，测定脱色率。

固定膨润土加入量为 1 g，加入不同量的表面活性剂，试验 CTMAB 的投加量对废水 COD_{Cr}和色度去除率的影响。结果表明（表 6-6），原土和 CTMAB 加入量为 0.2 CEC 时，一体化工艺对 COD_{Cr}的去除率效果很差；当 CTMAB 量大于 0.4 CEC 时，COD_{Cr}的去除效果相近；脱色率随 CTMAB 加入量的增加而增大。表面活性剂加入量为 0.6 CEC 时，改变膨润土的投加量，废水 COD_{Cr}和色度的去除效果见表 6-7。结果表明，COD_{Cr}的去除率随膨润土加入量的增加而增大，当加入的土量大于 1 g 时，COD_{Cr}的去除率不再增加。500 mL 染料废水中，膨润土加入量为 1 g、CTMAB 加入量为 0.6 CEC 时，一体化工艺处理染料废水 COD_{Cr}去除率大于 70%，脱色率达 85%。一体化工艺吸附处理染料废水效果良好，COD_{Cr}显著降低，有利于废水的生化处理。若一体化工艺吸附处理印染废水，只需加入少量膨润土，就可取得良好的处理效果。

表 6-6　CTMAB 加入量对 COD_{Cr}去除率的影响

CTMAB/%CEC	出水 COD_{Cr}/(mg·L^{-1})	COD_{Cr}去除率/%	脱色率/%
100	288.9	71.09	98.0
80	296.0	71.79	95.0
60	287.7	72.57	85.0
40	317.5	69.73	80.0
20	697.4	34.43	50.0
0	701.9	30.60	15.0

表 6-7　膨润土投加量对 COD_{Cr}去除率的影响

膨润土量/g	出水 COD_{Cr}/(mg·L^{-1})	COD_{Cr}去除率/%	脱色率/%
0.25	650.6	38.83	20.0
0.5	533.8	49.82	55.0
1.0	287.7	72.57	85.0
1.25	336.2	68.39	85.0

6.3　微波协同有机膨润土处理有机废水

李济吾、朱利中等发明了微波协同有机膨润土处理有机废水的方法（国家发明专利 ZL 03116256.8），即在微波装置中辐照有机膨润土与有机废水的混合物（图 6-8），提高水中有机污染物去除率。微波协同法处理有机废水的实验装置如图 6-9 所示：将装有一定量有机膨润土与待处理废水的三角瓶置于微波反应器中，用一定功率的微波辐照一段时间，温度自动控制在设定值；废水经微波处理后，离心分离，测定溶液中有机污染物的残留量，计算去除率。

研究了微波协同有机膨润土吸附处理染料废水的效率。结果表明，采用 700

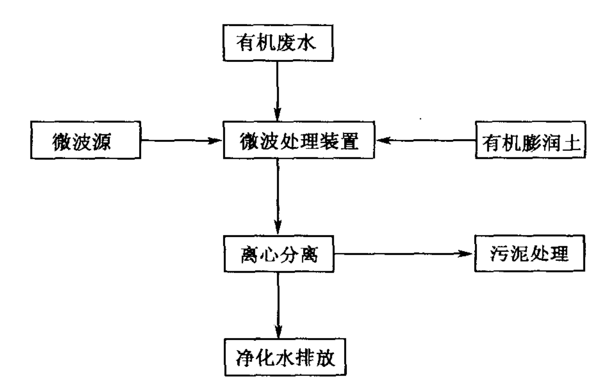


图 6-8 微波协同有机膨润土处理有机废水的示意图

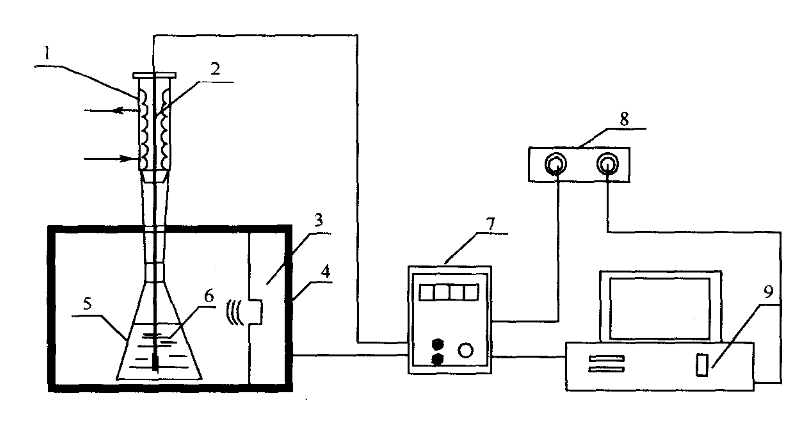


图 6-9 微波协同有机膨润土吸附处理废水的实验装置

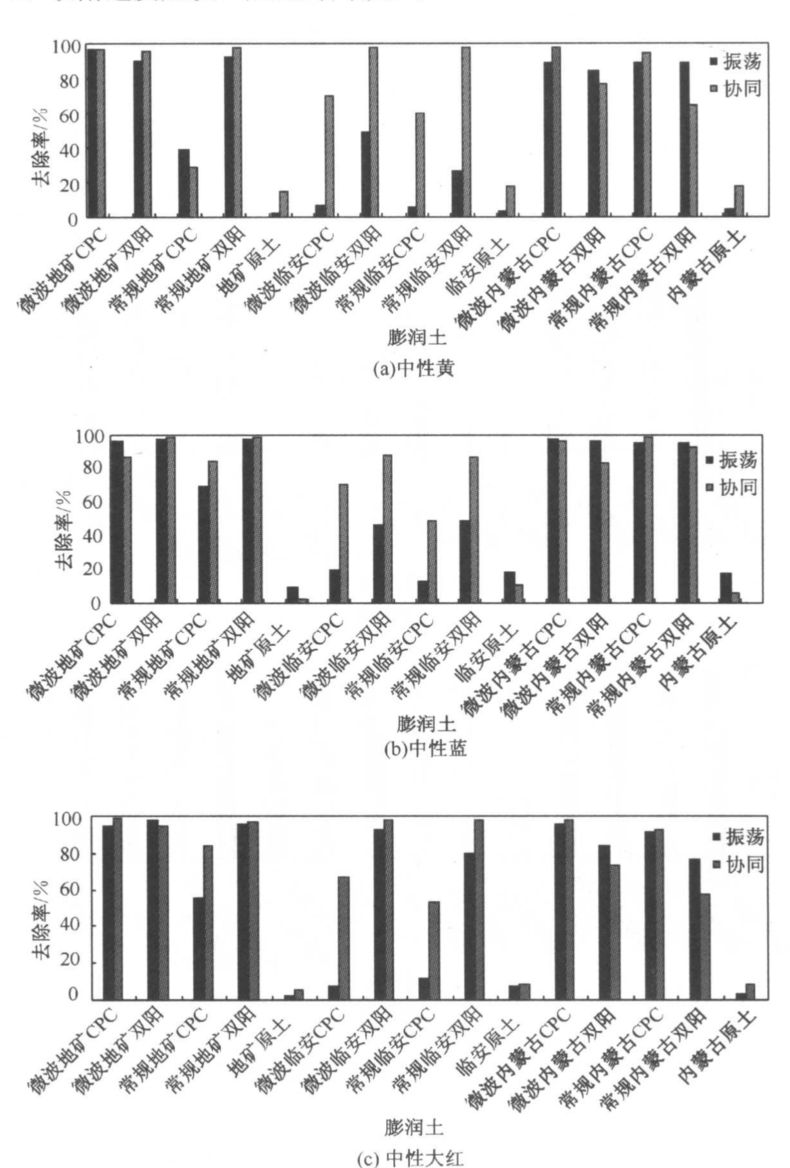
1. 冷却装置 2. 温度传感器 3. 微波源 4. 微波腔 5. 三角瓶
6. 染料溶液 7. 控制器 8. 电源 9. 计算机

W 微波功率，处理浓度为 25 mg · L^{-1}的染料废水，当 100CPC-膨润土与废水质量比为 1∶2000 时，微波辐照 2 min 后，酸性大红染料的脱色率大于 99%；60CPC-40CTMAB 膨润土与废水质量比为 1∶1000、微波辐照 10～50 s，酸性蓝染料的脱色率大于 90%，辐照时间 1 min 以上，脱色率大于 99%；60CPC-40CTMAB 膨润土与废水质量比为 1∶1000、微波辐照 10 s～2 min，酸性黄染料的脱色率大于 97%。使用等量的有机膨润土，用传统振荡法处理染料废水，30 min 后，染料的脱色率仅为 34%。

6.3.1 微波协同膨润土吸附处理有机废水的效率

实验表明，微波不能直接分解染料。在有机膨润土用量 1.0 g · L^{-1}、染料浓度为 25 mg · L^{-1}、微波恒温 80℃、微波辐照 2 min 条件下，采用振荡法与微

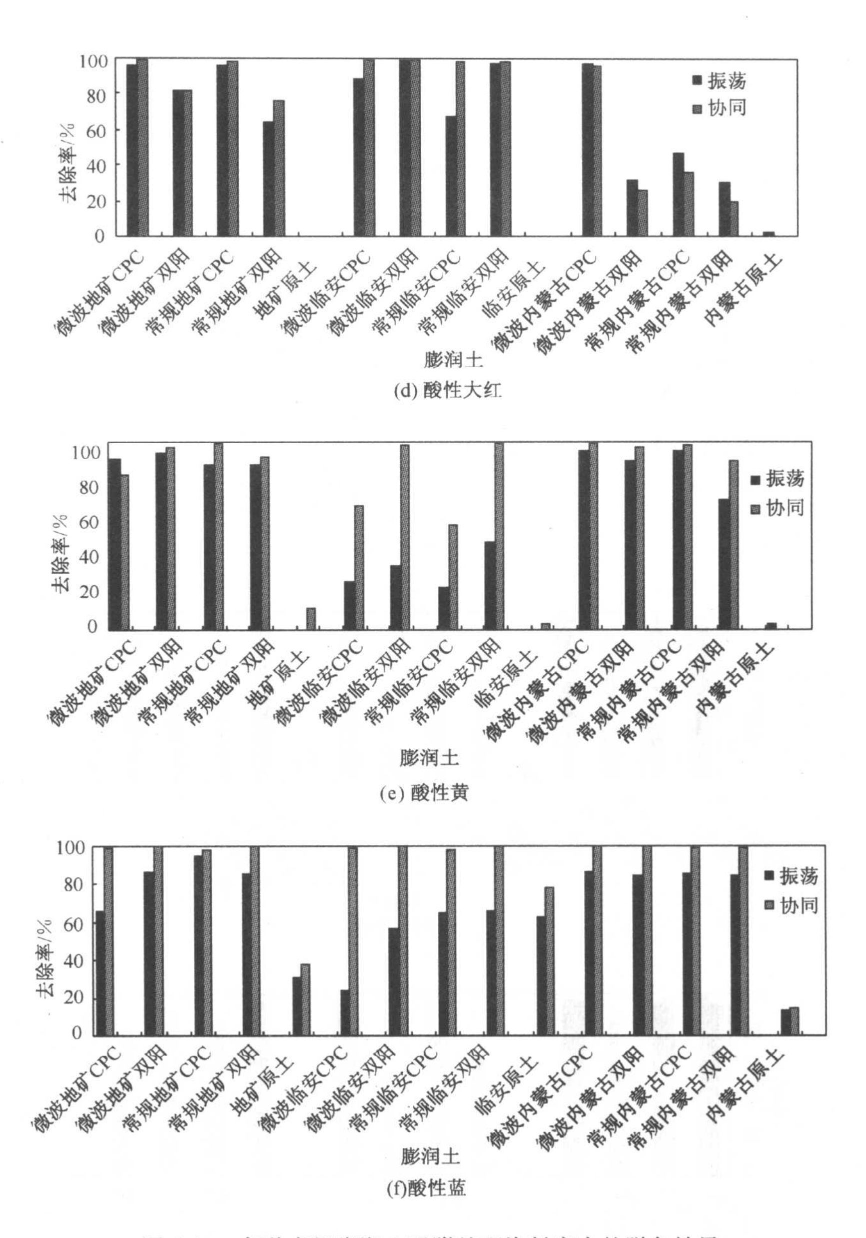
波协同法吸附处理染料废水的效果见图 6-10（a）～（f）。结果表明，与传统振荡法（25℃）相比，微波提高了大多数有机膨润土吸附处理染料废水的效率。例如，在微波作用下，有机膨润土吸附处理酸性大红染料的脱色率从 67.1％提高到 97.6％，吸附速度加快，处理时间减少。



(a)中性黄

(b)中性蓝

(c) 中性大红



(d) 酸性大红

(e) 酸性黄

(f)酸性蓝

图 6-10　各种有机膨润土吸附处理染料废水的脱色效果

6.3.2　微波能对吸附性能的影响

应用双阳离子有机膨润土吸附处理 25 mg · L^{-1}的染料溶液，固定微波反应

器频率 2450 MHz、功率 700W、用土量为 1 g・L^{-1}，不同辐照时间下染料的去除效果如图 6-11 所示。结果表明，水中染料去除率随输入微波的能量增加而迅速增加，但超过 1680 J・mL^{-1}后，去除率基本稳定。

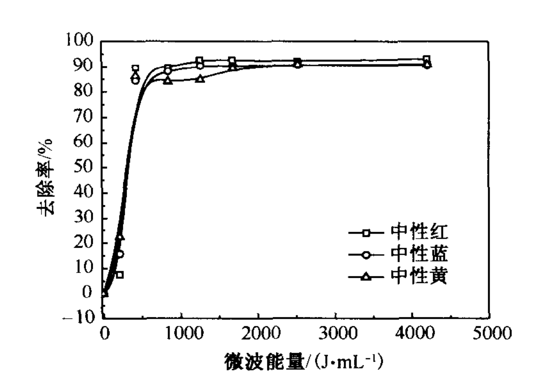


图 6-11　微波能量对双阳离子有机膨润土的吸附处理染料废水效果的影响

6.3.3　有机膨润土用量的影响

水中染料的去除率与有机膨润土用量有关，但当有机膨润的用土量大于 1 g・L^{-1}时，增加用土量对染料的去除率无明显影响（图 6-12）。

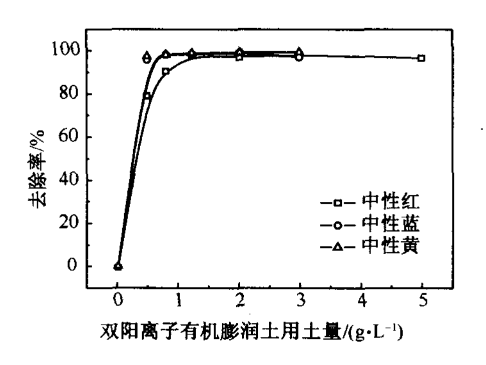


图 6-12　用土量对微波协同双阳离子有机膨润土吸附处理染料废水效率的影响

6.3.4　微波协同法与传统振荡法吸附处理废水的效果

染料浓度为 25 mg・L^{-1}、用土量为 1 g・L^{-1}条件下，采用微波协同法及传统振荡法，研究了双阳离子有机膨润土与原土对不同有机染料的去除率，结果见表 6-8，等温吸附曲线见图 6-13～图 6-17，相应的 Langmuir 参数见表 6-9。结果

表明，有机膨润土对水中染料的去除率明显高于原土；与传统振荡法相比，微波协同法对有机染料的去除率和饱和吸附量更高。

表 6-8 各种膨润土对水中染料的去除率

处理方法	传统振荡法染料去除率/%		微波协同法染料去除率/%	
	双阳离子有机膨润土	原土	双阳离子有机膨润土	原土
中性红	79.54	7.82	97.50	8.36
中性黄	26.50	3.81	98.33	17.60
中性蓝	49.21	12.26	87.38	10.82
酸性黄	46.1	0	98.6	3.13
酸性蓝	66.3	62.5	100	78.1

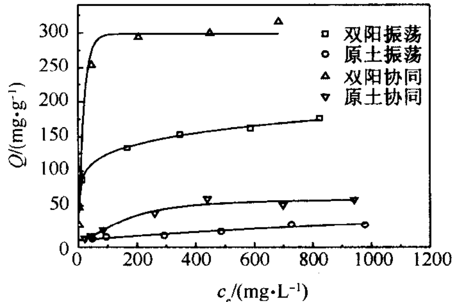


图 6-13 有机膨润土吸附中性红的等温吸附曲线

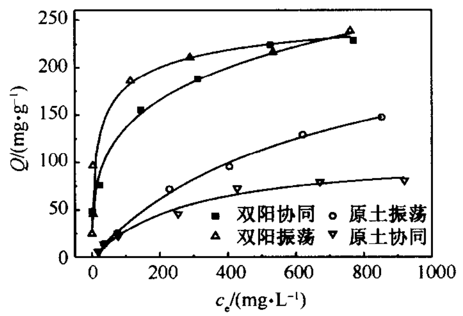


图 6-14 有机膨润土吸附中性黄的等温吸附曲线

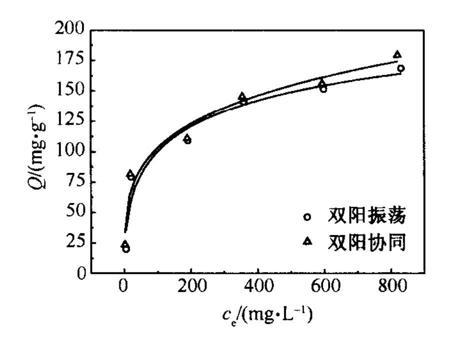


图 6-15 有机膨润土吸附中性蓝的等温吸附曲线

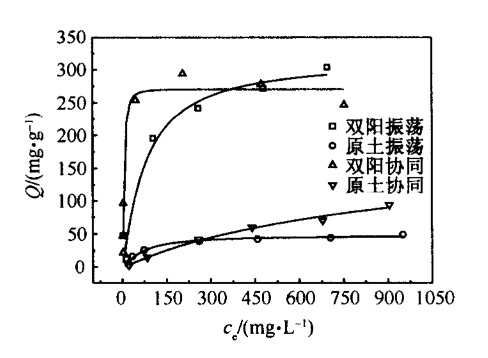


图 6-16 有机膨润土吸附酸性黄的等温吸附曲线

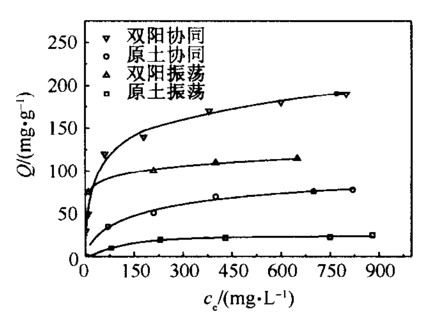


图 6-17　有机膨润土吸附酸性蓝的等温吸附曲线

表 6-9　染料在膨润土上等温吸附曲线的 Langmuir 参数

染料	膨润土[1]	传统振荡法			微波协同法		
		Q_m/(mg·g^{-1})	K_d/(L·g^{-1})	r^2	Q_m/(mg·g^{-1})	K_d/(L·g^{-1})	r^2
中性红	DOB	175.4	0.0369	0.994	322.6	0.0475	0.998
	NB	52.08	0.0008	0.448	109.9	0.0015	0.682
中性黄	DOB	238.1	0.0202	0.991	277.8	0.0315	0.996
	NB	263.2	0.0015	0.984	109.9	0.0034	0.978
中性蓝	DOB	344.8	0.0088	0.998	322.6	0.0473	0.851
	NB	54.65	0.0078	0.864	95.24	0.0020	0.979
酸性黄	DOB	166.7	0.0178	0.990	172.4	0.0179	0.980
酸性蓝	DOB	123.5	0.033	0.997	217.4	0.0193	0.999
	NB	34.13	0.0049	0.911	92.59	0.0062	0.971

1）DOB 表示双阳离子有机膨润土，NB 表示膨润土原土。

6.3.5　微波对有机膨润土固-液分离性能的影响

水中有机膨润土沉降率与时间的关系如图 6-18 所示。微波作用下有机膨润土颗粒的 ζ-电位下降（表 6-10），压缩颗粒双电层，沉降速度加快，显著改善固-液分离速度。例如，微波作用下，水中 50%有机膨润土颗粒沉降所需时间小于5 min，而无微波作用时，沉降所需时间则大于 20 min。

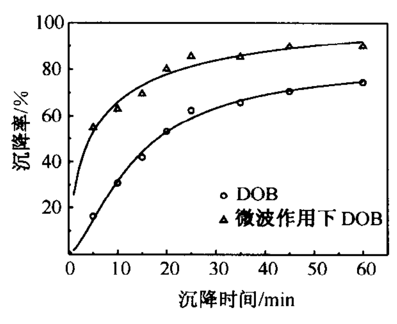


图 6-18　水中有机膨润土沉降率与时间的关系曲线

表 6-10　微波作用下水溶液中有机膨润土的 ζ-电位

膨润土[1]	溶质[2]	pH	ζ-电位/mV	
			无微波	微波
膨润土原土	—	9.3	12.6	4.11
DOB	—	7.9	3.52	1.72
DOB	NRS-BR	6.6	5.68	1.88
DOB	ABB	6.4	7.58	1.35
DOB	NDYGL	6.0	6.31	3.62

1) DOB 表示双阳离子有机膨润土。

2) NRS-BR 代表中性红，ABB 代表酸性蓝，NDYGL 代表中性蓝。

6.3.6 微波协同有机膨润土吸附作用的机制

为了解微波协同有机膨润土吸附作用的机制，定义微波协同吸附系数 R_m：

$$R_m = Q_M/Q_C \tag{6-1}$$

式中：Q_M 和 Q_C 分别为用微波协同法和振荡法时有机膨润土吸附有机物（染料）的总量（$mg \cdot g^{-1}$）。微波协同吸附系数与染料平衡浓度的关系如图 6-19 所示。结果表明，R_m 值均大于 1，说明微波能增强有机膨润土的吸附作用。染料的 R_m 值与其溶解度的大小一致：中性红＞酸性蓝＞中性黄≈中性蓝≈酸性黄。

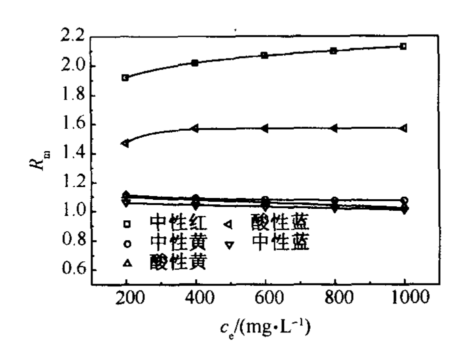


图 6-19　微波协同吸附系数与平衡浓度的关系

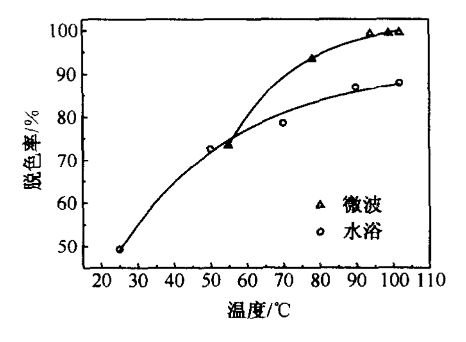


图 6-20　加热方式对水中染料去除率的影响

分别采用微波与常规加热方法，处理中性红染料，实验结果如图 6-20 所示。研究表明，同一温度下，微波加热法对水中染料的去除率明显高于恒温水浴法。因此，微波对有机膨润土有协同吸附作用，除热效应外，还存在非热效应。

微波协同法与传统振荡法吸附处理染料废水的效果见表 6-11。结果表明，微波协同有机膨润土吸附处理染料废水具有快速、脱色效果好、COD 去除率高、固-液分离速度快、能耗小等优点，在实际废水处理中有很好的应用前景。

表 6-11　微波协同法与振荡法吸附处理染料废水的效果

处理方法	微波协同法	振荡吸附法
染料脱色率/%	87.4～100	46.1～79.5
COD 去除率/%	73.6	82.9
50% 沉降时间/min	<5.0	>20
吸附耗时/min	2.0	30
吸附能耗/(kW · h · L^{-1})	0.47	7.5

最近的研究表明，微波能进一步增强有机膨润土合成-废水处理一体化工艺吸附处理染料废水的效果，同时能大幅提高废水处理的速度，并显著减少表面活性剂用量。如在膨润土用量 1.0 g · L^{-1}、CPC 浓度 120 mg · L^{-1} (0.28 CEC)、微波处理 60 s 的条件下，中性红染料的脱色率达 97.2%。若用常规的有机膨润土合成-废水处理一体化工艺达到相同的处理效果，则需投加 1 CEC 的 CPC，并处理 30 min (图 6-21)。

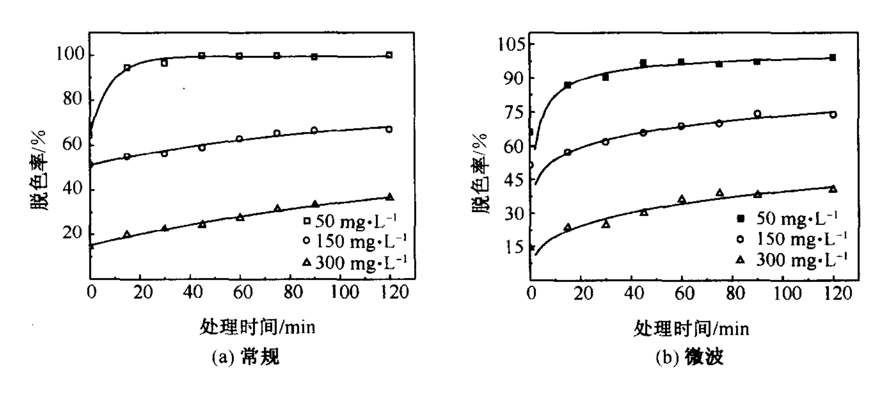


图 6-21　常规和微波强化一体化工艺对中性红脱色率的影响

采用微波强化有机膨润土合成-废水处理一体化工艺吸附处理实际印染废水，其实验步骤如下：在 50 mL 废水中加入 200 mg 膨润土、不同浓度的表面活性剂 (CPC)，微波辐照 60 s (或振荡 60 min)，测定处理前后废水的色度和 COD_{Cr}，计算 COD_{Cr}去除率和脱色率，结果见表 6-12。研究表明，同一条件下微波强化一体化工艺处理印染废水的脱色率和 COD_{Cr}去除率都优于常规的一体化工艺。例如，CPC 加入量为 400 mg · L^{-1}时，微波强化一体化工艺对印染废水 COD_{Cr}去除率、脱色率分别为 64.20%、51.44%；采用常规的一体化工艺，其 COD_{Cr}去除率、脱色率分别为 49.20%、40.89%。

表 6-12　一体化工艺吸附处理实际废水 COD_{Cr} 去除率和脱色率

CPC	微波一体化		振荡一体化	
/(mg · L^{-1})	COD_{Cr}去除率/%	脱色率/%	COD_{Cr}去除率/%	脱色率/%
0	13.29	2.18	12.78	4.71
100	39.25	10.46	27.02	5.41
200	47.02	18.57	31.49	14.21
300	52.97	33.39	42.43	25.46
400	64.20	51.44	49.20	40.89

微波强化有机膨润土合成-废水处理一体化工艺吸附处理印染废水的过程如下：在微波作用下水中膨润土、表面活性剂及染料分子处于剧烈的运动状态，极性的表面活性剂和染料分子迅速从水相迁移至膨润土的表面或层间，有机膨润土合成-废水吸附处理两个过程在极短的时间内同时完成。因此，与传统的振荡工艺相比，微波强化有机膨润土合成-废水处理一体化工艺脱色效率高、反应速率快、处理成本低。

6.4　吸附-分离一体化废水处理工艺

染料废水毒性强、色度大、难生化降解。常规工艺，如采用混凝沉淀法处理溶解性染料废水，需要投加大量药剂，一方面增加处理成本，另一方面采用混凝法处理溶解性染料的效果较差。采用生物降解技术需进行预处理，设法提高其可生化性。采用无机超滤膜过滤容易引起堵塞，而且难以截留溶解性染料等有机物，因而溶解性染料废水成为当前工业废水治理的难点之一。近几年的研究表明，经表面活性剂改性的有机膨润土对溶解性染料废水具有很好的吸附脱色效果[7,8]，国内外学者已对有机膨润土吸附污染物的性能、机制以及再生循环使用等方面都做了深入的研究[9~13]。但由于粉末膨润土经水浸泡后易溶胀形成分散悬浮的泥浆，沉降性能差，导致固-液分离十分困难[14]，大大制约了其在废水处理中的应用。因此，研发适合有机膨润土吸附-分离的工艺显得尤为重要。过滤是固-液分离最常用的方法之一，但采用一般过滤法直接过滤膨润土，因其微粒细小而容易引起滤元堵塞，且膨润土滤饼不易脱落，增加了反冲洗的难度。有文献报道[15,16]，硅藻土预涂膜过滤技术处理此类悬浮液效果很好，解决了常规机械过滤技术反冲洗困难的问题。若把有机膨润土吸附和硅藻土预涂膜过滤技术结合起来，采用膨润土吸附去除染料，并通过硅藻土预涂膜作为承托层来防止过滤单元堵塞，使被截留的悬浮物和预涂膜在反冲洗时能很容易脱落，可以解决膨润土固-液分离困难的问题。但迄今为止，将有机膨润土吸附和分离过程集成于一

套设备中，将吸附和分离二个操作单元耦合为一体，实现动态吸附-分离一体化技术的研究还鲜见报道。本节尝试采用上述吸附-分离一体化技术来处理酸性橙Ⅱ染料废水，初步探讨了该技术的可行性，试图为有机膨润土应用于实际废水的处理奠定基础。

6.4.1　实验方法与装置

采用 100 mg · L^{-1}的酸性橙Ⅱ染料作为实验模拟废水。膨润土为浙江临安的钠基膨润土；硅藻土为吉林长白山的 ZX611 型硅藻土。膨润土的改性：所用膨润土原土的阳离子交换容量（CEC）为 90 cmol · kg^{-1}，用相当于 1 CEC 的表面活性剂（CTMAB、CPC）与原土混合，恒温搅拌 2 h，产物经洗涤、过滤后烘干，105℃下活化，研磨过 100 目筛，最后放入干燥器备用。

静态吸附实验：酸性橙Ⅱ溶液中加入吸附剂，用搅拌机搅拌，测吸光度，计算残留浓度和脱色率。吸附-分离一体化技术的实验装置见图 6-22。

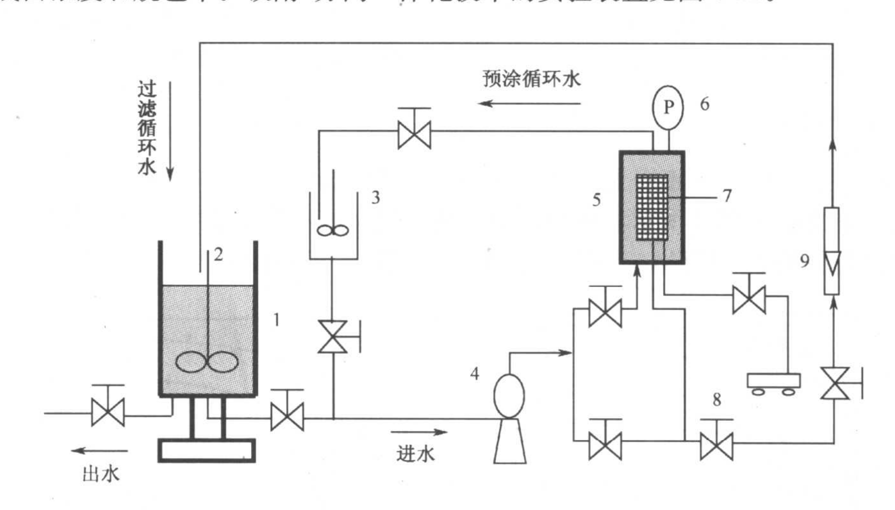


图 6-22　吸附-分离一体化废水处理实验装置

1. 储水桶　2. 电动搅拌机　3. 预涂桶　4. 泵　5. 过滤器　6. 压力表　7. 平板式金属滤元　8. 空气压缩机　9. 转子流量计

在废水桶内的酸性橙Ⅱ溶液中，加入一定量的吸附剂，搅拌。在预涂桶内加入硅藻土，然后开泵闭路循环进行预涂。约经 10 min 后，预涂循环水变清即预涂完成。切换阀门进入过滤阶段，把废水桶里内的悬浮液泵入硅藻土过滤器，悬浮液中的吸附剂被预涂膜截留，出水再回流到废水桶中多次循环过滤。预涂膜压降会不断提高，当压降达到预定极限值（0.05 MPa）时停止过滤，出水从储水桶的排放口排出。反冲洗时，先采用压缩空气反吹，将膨润土和硅藻土污泥从滤元表面吹脱

排出，再用反向水进行冲洗。反冲洗水流量为 20.0 $L \cdot h^{-1}$，历时 5 min。由于反向冲洗后的水中含有的膨润土极少，因此，反冲完成后反冲水回到预涂桶中可以重复利用，加入硅藻土重新进行预涂，实现预涂膜-过滤-反冲洗周期性作业。

采用分光光度法测定溶液中酸性橙Ⅱ的浓度。对水样进行全波长扫描（180～1000 nm）；对峰面积进行积分，计算 180～1000 nm 间波峰与横轴所围面积为总吸光度值 A，计算脱色率。

6.4.2 吸附-分离一体化技术的工艺条件

1. 吸附平衡时间

在 25℃不同 CTMAB-膨润土投加量实验条件下，废水脱色率随时间的变化曲线如图 6-23 所示。结果表明，在各种投加量下，前 10 min 吸附过程很迅速；10 min 后，吸附速度明显减小，最后达到吸附平衡。有机膨润土投加量为 0.5 $g \cdot L^{-1}$、1.0 $g \cdot L^{-1}$、2.0 $g \cdot L^{-1}$、3.0 $g \cdot L^{-1}$时，吸附平衡时间分别为 20 min、45 min、60 min、90 min，投加量越大吸附平衡时间越长。

2. 等温吸附曲线

25℃下 CTMAB-膨润土、CPC-膨润土以及膨润土原土对酸性橙Ⅱ染料的等温吸附曲线如图 6-24 所示，在相同的平衡浓度下，不同的膨润土对酸性橙Ⅱ的吸附量大小顺序为 CTMAB-膨润土＞CPC-膨润土＞膨润土原土。

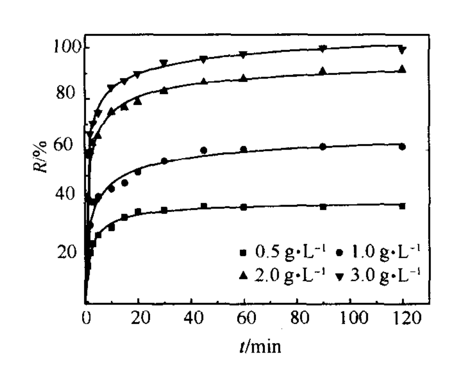


图 6-23　酸性橙Ⅱ的脱色率随时间的变化

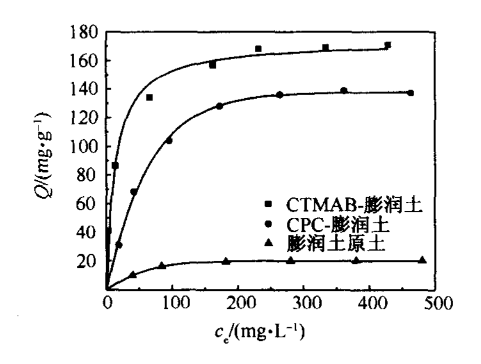


图 6-24　酸性橙Ⅱ的等温吸附曲线

3. CTMAB-膨润土投加量对脱色率的影响

图 6-25 显示了不同 CTMAB-膨润土投加量下的脱色率变化曲线。结果表明，有机膨润土投加量对脱色率有很大的影响：当投加量小于 2.0 $g \cdot L^{-1}$时，随着

投加量的增加，脱色率相应提高；当投加量为 2.0 g · L^{-1}时，脱色率可达 90.5%，出水澄清透明；当投加量大于等于 3.0 g · L^{-1}时，脱色率增加不明显。

4. CTMAB-有机膨润土投加量对压降变化的影响

图 6-26 表示在不同有机膨润土投加量下压降的变化曲线。结果表明，投加量小于或等于 2.0 g · L^{-1}时，压降-t 曲线比较平缓；投加量等于 3.0 g · L^{-1}时，前 20 min 压降变化非常迅速。以压降 0.05 MPa 作为一个过滤过程的终点，当投加量为 2.0 g · L^{-1}时，过滤时间为 50 min；当投加量为 3.0 g · L^{-1}时，过滤时间仅为 8 min。

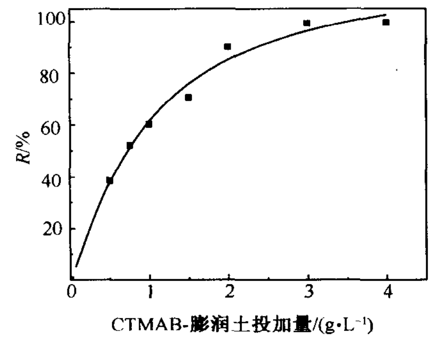


图 6-25　CTMAB-膨润土投加量对脱色率的影响

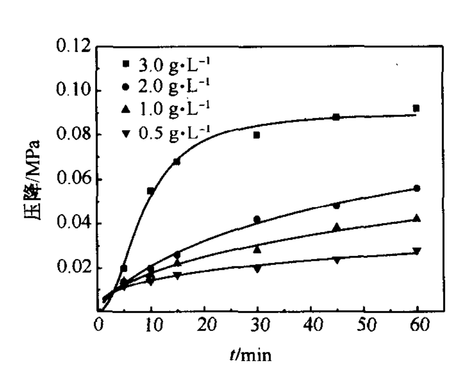


图 6-26　CTMAB-膨润土投加量对压降的影响

5. 不同滤速条件下的脱色率

在 CTMAB-有机膨润土投加量为 2.0 g · L^{-1}时，以压降 0.05MPa 作为一个过滤过程的终点，探讨了不同滤速条件下废水的脱色率和过滤时间，结果见表 6-13。滤速对过滤时间有很大影响，滤速越大，过滤时间越短。当滤速小于 2.4 m · h^{-1}时，滤速变化对脱色率的影响不大；但当滤速为 3.2 m · h^{-1}或 4.0 m · h^{-1}时，脱色率明显下降。

表 6-13　滤速对脱色率和过滤时间的影响

滤速/(m · h^{-1})	过滤时间/min	脱色率/%
0.8	92	91.6
1.6	75	89.6
2.4	50	89.8
3.2	28	79.8
4.0	16	74.4

6. 反冲洗

为探讨一体化技术动态处理废水的效果，通过连续 5 个处理周期的实验，得到多次反冲洗后脱色率和过滤时间的变化结果，如表 6-14 所示。在 5 个处理周期内，过滤时间和脱色率变化都不大。这表明经空气反吹脱泥，再用反向水冲洗后，滤元上堵塞的黏土能很好地被冲走，因而重复涂膜的稳定性比较好，脱色率稳定在 89%±2%范围内，其出水的 COD 从 128 mg · L^{-1}降低为 25 mg · L^{-1}，悬浮物浓度为 118 mg · L^{-1}；这说明该一体化技术可动态处理废水，且效果显著，具有较好的实际应用前景。

表 6-14　多次反冲后染料的脱色率

过滤次数	过滤时间/min	脱色率/%
1	63	90.5
2	59	89.7
3	60	89.6
4	56	88.6
5	57	87.4

6.4.3　吸附-分离一体化技术的处理效果

1. 有机膨润土吸附染料的性能

将图 6-24 所示的实验数据用 Langmuir 吸附模型拟合，得到的回归系数和饱和吸附量见表 6-15。Langmuir 方程可表示为

$$1/G = 1/G^0 + K/G^0 \cdot (1/c_e) \quad (6\text{-}2)$$

式中：G 为吸附量（mg · g^{-1}）；G^0 为饱和吸附量（mg · g^{-1}），c_e 为染料在溶液中的平衡浓度（mg · L^{-1}）；K 为经验常数（mg · L^{-1}）。

表 6-15　Langmuir 等温吸附曲线的回归数据

土样	G_0/(mg · g^{-1})	K/(mg · L^{-1})	相关系数
膨润土原土	22.7	40.4	0.988
CPC-有机膨润土	162.0	57.6	0.995
CTMAB-有机膨润土	173.5	13.8	0.997

从表 6-15 可看出，经改性后的 CTMAB-膨润土和 CPC-膨润土对酸性橙Ⅱ的吸附性能较原土明显提高，CTMAB-膨润土的饱和吸附量为原土的 7.6 倍。未经

改性的膨润土原土由于其表面硅氧结构极强的亲水性及层间阳离子的水解，故其吸附处理有机物的性能较差。经阳离子表面活性剂改性制得的有机膨润土，因其有机碳含量增加，疏水性能得以改善[17]，故吸附水中有机物的能力大大增强。有文献报道，硅藻土对染料也有一定的吸附能力[18]，但未经改性的硅藻土吸附能力并不强，例如，100 mg・L^{-1}酸性橙Ⅱ染料溶液中加入 2.0 g・L^{-1}硅藻土，达到吸附平衡时，其脱色率仅为 2.6 %。因此，染料的脱色作用由有机膨润土的吸附作用所致，而硅藻土则起助滤剂的作用。

2. CTMAB-膨润土投加量和滤速对处理效果的影响

对大多吸附过程而言，有机膨润土投加量越多，废水的脱色效果越好。当投加量小于 2.0 g・L^{-1}时，染料废水的脱色效果不明显，吸附平衡后，出水仍不能满足达标的要求。当投加量达到 2.0 g・L^{-1}时，脱色率达到 90.5 %，出水能基本满足达标要求。另外，在吸附-分离一体化技术处理废水时，有机膨润土投加量对过滤时的压降变化有较大影响。当投加量为 3.0 g・L^{-1}时，由于悬浮物较多，预涂膜易被堵塞，压降变化过快；过滤 8 min 后，压降即达到设定的极限值（0.05MPa），过滤停止；由于过滤时间较短，此时溶液中还含有大量的膨润土，固-液分离尚未完成。当投加量为 2.0 g・L^{-1}时，过滤时间为 50min，悬浮物浓度小于 1.8 mg・L^{-1}，此时吸附已达到平衡，脱色率达 90.5 %，出水符合达标要求，吸附与分离同时结束。因此，有机膨润土的最佳投加量为 2.0 g・L^{-1}。

染料废水的脱色效率还与循环过滤的滤速有关。滤速越大，膨润土被截留得越快，压降变化也越快，过滤时间越短。当滤速大于 2.4 m・h^{-1}时，过滤时间小于吸附平衡时间，且滤速越大有机膨润土吸附就越远离平衡，因此，脱色率随滤速增加而减小。当滤速小于 2.4 m・h^{-1}时，过滤时间大于吸附平衡时间，滤速对脱色率的影响不大。当滤速为 2.4 m・h^{-1}时，由于过滤时间接近吸附平衡时间，这样既能有效利用有机膨润土的吸附容量，充分发挥其高效吸附性能，也可使吸附过程与分离过程同步实施，取得一体化技术吸附处理染料废水的最佳效果。

3. 吸附-分离一体化技术处理周期

用同一台处理装置同步实施吸附和分离两个过程，实现动态吸附-分离一体化操作，从而有效缩短处理时间。一体化技术处理的周期等于预涂膜过滤循环处理的周期，包括 3 部分：预涂时间、过滤时间、反冲时间。预涂所需时间为 10 min，预涂过程与吸附过程同步进行。在前 10 min，CTMAB-膨润土对酸性橙Ⅱ染料废水的吸附速度很快，脱色率已达 74.7 %，而下一阶段的吸附脱色率变化开始变缓。因此，为了缩短处理周期，吸附 10 min 后开始进行分离。由于采用循环过滤，在过滤过程中可进行二次吸附，由此，最终染料废水的脱色率可

达 90.5 %。当滤速为 2.4 $m \cdot h^{-1}$，有机膨润土投加量为 2.0 $g \cdot L^{-1}$时，经 50 min 过滤后，压降达到预定极限值（0.05 MPa），悬浮物浓度小于 1.8 $m \cdot L^{-1}$，出水澄清，固-液分离完成。此时，吸附反应 60 min，有机膨润土的吸附也达到平衡，过滤和吸附过程同时结束。最后进行反冲，反冲时间 5 min。因此，吸附-分离一体化技术一个处理周期所需的时间为 65 min。

4. 吸附-分离一体化技术与单独吸附、过滤脱色效果比较

比较了吸附-分离一体化技术与单独的有机膨润土吸附、硅藻土过滤处理废水的效果。结果表明，在相同的实验条件下，经 60 min 处理后，有机膨润土吸附（投加量为 2.0 $g \cdot L^{-1}$）、硅藻土过滤以及一体化技术处理的脱色率分别为 82.3 %、13.5 %和 90.5 %。一体化技术处理的脱色效果比有机膨润土吸附或硅藻土过滤的脱色效果更好（图 6-27）。

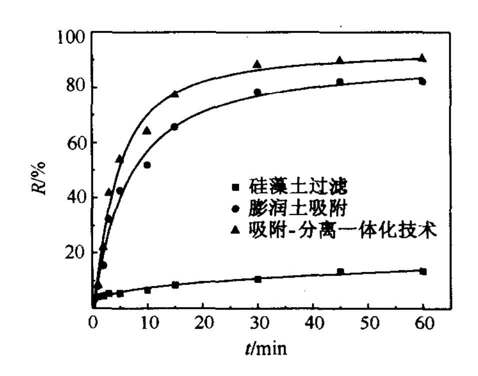


图 6-27　有机膨润土吸附、硅藻土过滤、一体化技术处理染料废水效果

虽然硅藻土吸附处理酸性橙Ⅱ的脱色率仅为 2.6 %，但在一体化技术处理装置中，当硅藻土形成硅藻土预涂膜后，对可溶性染料分子及离子具有一定的截留作用，因此，硅藻土对酸性橙Ⅱ的脱色率增至 13.5 %。采用预涂膜技术后，硅藻土预涂膜不仅起到了促进固-液分离的作用，还提高其对染料的脱色率，从而使一体化技术的总脱色率与单纯有机膨润土吸附处理的脱色率相比有明显提高。由此可见，用吸附-分离一体化技术处理酸性橙Ⅱ等染料废水，不仅解决了有机膨润土固-液分离困难的问题，同时提高了染料废水的脱色率。

6.5　小　　结

（1）有机膨润土合成-废水处理一体化新工艺省略了有机膨润土合成的整套工序，减少了合成设备投资和运行费用，废水处理流程简单，操作方便，去除效

率高，并缩短处理时间，显著降低处理成本。例如，CTMAB 加入量为 0.4 CEC 时，一体化工艺吸附处理对硝基苯酚（100 mg·L^{-1}）的效率比传统吸附处理工艺提高 34.9%。一体化工艺对 20 mg·L^{-1}的 β-萘酚、对硝基苯酚和苯酚的去除率分别为 97.5%、80.3%和 57.3%。一体化工艺吸附处理染料废水的效果良好，脱色率达到 85%，COD_{Cr}去除率大于 70%。若吸附处理含表面活性剂的实际印染废水，可将膨润土直接投到待处理的废水中，在短时间内同时实现有机膨润土合成-废水吸附处理两个过程，并同时去除印染废水中的染料和表面活性剂，有良好的应用前景。

微波能进一步增强有机膨润土合成-废水处理一体化吸附处理染料废水的效果，同时大幅提高废水处理的速率，并显著减少表面活性剂用量，降低处理成本。例如，在膨润土用量 1.0 g·L^{-1}、CPC 浓度 120mg·L^{-1}（0.28 CEC）、微波处理 60 s 的条件下，中性红染料的脱色率达 97.2%。用常规的有机膨润土合成-废水处理一体化技术，若要达到相同的处理效果，则需投加 1 CEC 的 CPC，并处理 30 min。

（2）与传统的振荡吸附法相比，微波作用下有机膨润土颗粒的 ζ-电位下降，压缩颗粒双电层，沉降速度加快，显著改善了固-液分离速度。例如，微波作用下水中 50%的有机膨润土颗粒沉降所需时间小于 5 min，而无微波作用时，沉降所需时间则大于 20 min。微波协同有机膨润土吸附处理染料废水具有快速、脱色效果好、COD 去除率高、固-液分离速度快、能耗小等优点。如在微波作用下，有机膨润土吸附处理酸性大红染料的脱色率从 67.1%提高到 97.6%。

（3）采用吸附-分离一体化动态膜技术处理酸性橙Ⅱ染料废水，脱色率高，并能改善固-液分离效果。若处理 100 mg·L^{-1}酸性橙Ⅱ废水，在 CTMAB-膨润土投加量 2.0 g·L^{-1}，滤速 2.4 m·h^{-1}，处理周期 65 min 的操作条件下，脱色率达 90.5 %，出水 COD 从 128 mg·L^{-1}降低为 25 mg·L^{-1}，悬浮物浓度小于 1.8 mg·L^{-1}。相同实验条件下，单独的有机膨润土吸附、硅藻土过滤以及吸附-分离一体化技术处理的脱色率分别为 82.3 %、13.5 %和 90.5 %，一体化技术的处理效果明显好于前两者单独处理的效果。采用空气反吹加反向水流冲洗的方法进行反冲，再利用反冲水重新预涂，经过 5 个周期处理后，染料脱色率仍在 89%±2%范围内，重复涂膜的稳定性比较好，实现了动态的一体化处理。因此，吸附-分离一体化动态膜技术成功解决了有机膨润土固-液分离困难的问题，同时提高了染料的脱色率，该技术具有良好的工程应用前景。

参考文献

1　李益民，朱利中，王珏等. 有机膨润土的吸附性能研究. 高等学校化学学报，1997，18：723～725

2　朱利中，陈宝梁，罗瑜. 有机膨润土吸附水中多环芳烃的性能及机制研究. 环境科学学报，2000，20：

21～26

3 朱利中，胡建中，沈小强等. 有机膨润土吸附对硝基苯酚的性能及其在水处理中的应用初探. 环境科学学报，1995，15：316～321

4 苏玉红，朱利中，陈苏晓. 有机膨润土多次吸附模拟废水中苯酚的性能及机制. 环境科学，2001，22（5）：55～59

5 Zhu L，Li Y，Zhang J. Sorption of organobentonite to some organic pollutant in water. Environ Sci Technol，1997，31：1407～1410

6 Zhu L，Tian S，Shi Y. Adsorption of volatile organic compound onto porous clay heterostructures based on spent organobentonite. Clays and Clay Minerals，2005，53（2）：123～136

7 岳钦艳，刘玉真，卢欢亮等. PDMDAAC 阳离子膨润土处理染料废水的研究. 环境化学，2004，23：102～104

8 陈天虎，汪家权. 蒙脱石黏土改性吸附剂处理印染废水实验研究. 中国环境科学，1996，16：60～63

9 朱利中，陈宝梁，李铭霞等. 双阳离子有机膨润土吸附水中有机物的特征及机制研究. 环境科学学报，1999，19：596～603

10 Zhu L，Ren X，Yu S. Use of cetyltrimethylammonium bromide-bentonite to remove organic contaminant of varying polar character from water. Environ Sci Technol，1998，32：3374～3378

11 Zhu L，Chen B，Shen X. Sorption of phenol，*p*-nitrophenol，and aniline to dual-cation organobentonites from water. Environ Sci Technol，2000，34：468～475

12 肖子敬，戴劲草，叶玲. 膨润土基多孔材料在染液脱色处理中的应用. 矿物学报，2001，21：419～422

13 朱利中，任晓刚，俞绍斌等. CTMAB-膨润土去除水中有机物的性能及机制. 中国环境科学，1998，18：450～154

14 朱利中，陈宝梁. 有机膨润土在废水处理中的应用及其进展. 环境科学进展，1998，6：53～61

15 Meeroff D E，Englehardt J D. Precoat filtration and ultrafiltration of emulsified bitumen from water. Journal of Environmental Engineering，2001，127：46～53

16 Keith B. Precoat filtration. Filtration and Separation，2000，37：32～33

17 沈学优，卢瑛莹，朱利中. 有机物在水/双阳离子有机膨润土界面的吸附贡献率研究. 浙江大学学报（理学版），2003，30：69～74

18 杨宇翔，张亚匡. 硅藻土脱色机制及其在印染废水中应用的研究. 工业水处理，1999，19：15～17

第7章 有机膨润土的回收利用方法

大量研究证实，有机膨润土是一类非常有应用潜力的废水、废气吸附处理材料。但长期以来，废弃有机膨润土回收利用等资源化问题没有得到解决，既浪费膨润土资源、又易造成二次污染，制约了有机膨润土在废水、废气吸附处理工程中的应用。因此，提高有机膨润土的吸附处理效率和回收利用率、降低处理成本、消除二次污染是实现其环境工程应用的重要前提。为此，我们深入研究了有机膨润土多次使用和再生利用等回收利用方法，试图解决废水、废气吸附处理工程中有机膨润土资源化的难题。

7.1 多次吸附处理废水

为降低处理成本、消除有机物的二次污染，朱利中等[1]研究了有机膨润土多次用于废水处理的可能性。研究表明，有机膨润土可多次吸附处理有机废水（表7-1），且吸附性能良好，具有一定实用价值。

表7-1 有机膨润土多次吸附处理苯酚（1000 mg·L⁻¹）废水的去除率

膨润土种类		120CTMAB	120CPC	120DTMAB	120CTMAB/60SDS	120CTMAB/20SDS	120CTMAB/12SDS
去除率/%	第1次吸附	79.54	61.81	76.66	50.33	77.04	80.53
	第2次吸附	69.13	50.63	62.72	39.88	70.46	77.82
	第3次吸附	62.58	38.69	46.07	22.46	48.78	63.11
	第4次吸附	52.18	35.60	34.07	13.94	47.24	49.56
	第5次吸附	41.00	29.05	23.62	8.91	38.72	38.33
	第6次吸附	37.15	27.51	6.59	0	33.69	29.04
	第7次吸附	26.36	22.12	6.97	0	12.39	17.81
	第8次吸附	12.87	20.19	0.78	0	0.39	7.75
累积吸附量/(mg·g⁻¹)		80.30	60.48	53.35	27.79	68.81	76.32

根据每一次吸附达到平衡时有机膨润土中苯酚含量和溶液中苯酚浓度，可计算出苯酚在有机相和水相之间的分配系数，见表7-2。120CTMAB-膨润土和120DTMAB-膨润土多次吸附处理水中苯酚时，分配系数先增大，后减小，多次吸附后趋于常数，而120CPC-膨润土多次吸附处理水中苯酚时，分配系数随吸附次数的增多而迅速增大。表明在多次吸附过程中，各种有机膨润土的吸附机制不同。对120CTMAB-膨润土和120DTMAB-膨润土而言，其有机碳含量相对较小，

吸附过程开始时表面吸附占较大比例，随吸附次数的增多，有机膨润土表面上有效吸附位点逐渐减少，表面吸附作用也不断减小，分配作用所占的比重逐渐增大。多次吸附后（例如，120CTMAB-膨润土和120CTMAB/20SDS-膨润土吸附6次）总吸附量中表面吸附作用的贡献趋于恒定，吸附机制中分配作用居主导地位，总吸附量的增加主要是由分配作用所致。此外，前一次被吸附在有机膨润土中的苯酚等有机物，可作为后一次吸附时的分配介质。因此，有机膨润土可多次有效吸附处理水中的有机污染物。

表 7-2　苯酚在有机膨润土上多次吸附过程中的分配系数变化

吸附次数	分配系数					
	120CTMAB	120CPC	120DTMAB	120CTMAB/60SDS	120CTMAB/12SDS	120CPC/30SDS
1	77.75	32.36	65.67	21.54	82.73	25.49
2	97.25	45.98	75.46	30.29	144.2	30.51
3	115.0	50.17	69.97	29.51	122.3	37.12
4	113.2	59.52	68.23	30.04	110.4	41.23
5	106.9	62.93	65.61	30.51	103.8	46.92
6	113.5	70.02	55.22	—	99.30	48.46
7	105.0	71.63	57.15	—	90.66	52.35
8	92.16	75.78	53.77	—	82.73	52.13

7.2　热再生回收利用

为消除废水吸附处理后有机膨润土造成的二次污染，朱利中等[2,3]采用氮气保护下碳化的方法回收处理有机废水后的有机膨润土，重新用于废水吸附处理，发现0.5 g碳化的有机膨润土处理25 mL苯胺溶液（5 $\mu g \cdot mL^{-1}$），其去除率达80%以上。热再生回收工艺如图7-1所示。

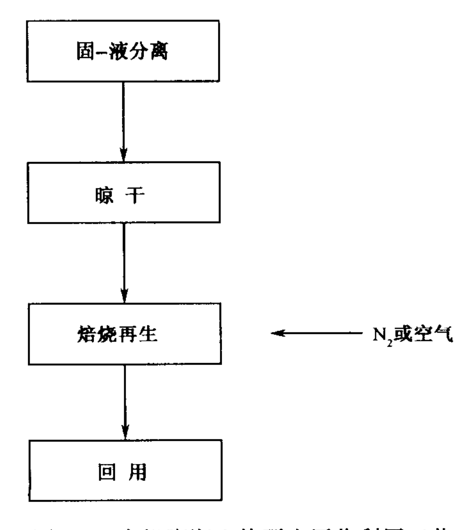


图 7-1　有机膨润土热再生回收利用工艺

以100CTMAB-膨润土吸附处理水中对硝基苯酚（PNP）体系为例，通过热重分析（TG）研究了热再生温度和载气类型对有机膨润土性质和结构的影响。结果表明，无论以空气还是以惰性气体（氩气）为载气，吸附有PNP的CTMAB-膨润土的性质均在180 ℃左右开始发生变化；吸附PNP后CTMAB-

膨润土的最大分解温度无明显变化（空气气氛，230 ℃左右）；以惰性气体为载气时，最大分解温度稍高于空气气氛；最大分解温度与表面活性剂的分解温度相当（CTMAB，250 ℃）；温度高于约 400 ℃，有机膨润土中的表面活性剂和吸附的有机物完全分解。因此，对 CTMAB-膨润土来说，热再生温度应低于表面活性剂初始分解温度（180 ℃），才能保证吸附剂的性质不发生显著变化。

探讨了再生温度和载气类型对再生有机膨润土吸附性能的影响。研究表明，载气类型对再生有机膨润土的吸附性能无明显影响，空气和惰性气体（如氩气、氮气）均可用作载气，考虑到实际应用的可行性，宜选空气为载气。低于 150 ℃条件下，再生得到的 CTMAB-膨润土对 PNP 的吸附容量可恢复至原有机膨润土的 60%以上；温度高于 180 ℃（即表面活性剂初始分解温度）再生的 CTMAB-膨润土，其吸附性能明显下降；250 ℃（相当于最大分解温度）以上，再生的 CTMAB-膨润土的吸附性能下降趋缓。根据热重分析结果，温度高于约 400 ℃，有机膨润土中的表面活性剂和吸附的有机物完全分解，有机膨润土基本失去吸附能力。由此可见，有机膨润土的再生温度应控制在相应表面活性剂的初始分解温度以下。图 7-2 为热再生法制得的有机膨润土回收产品。

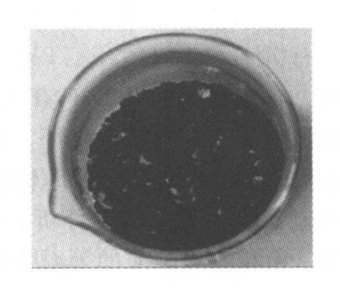


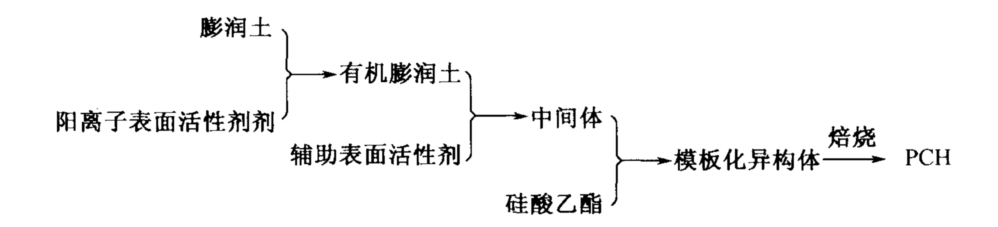
图 7-2　热再生法制得的有机膨润土回收产品

7.3　回收有机膨润土制备中孔材料

从避免有机物的二次污染及提高经济性的角度，建立经济、高效的废弃有机膨润土回收利用方法十分重要。用废弃有机膨润土为原材料合成以 VOC 污染控制为目标的吸附剂，既可解决处置废水处理后废弃有机膨润土的困难，同时又可生产经济高效的 VOC 吸附材料。

多孔黏土异构材料（porous clay heterostructure，PCH）的发现为利用有机膨润土和废弃有机膨润土合成高性能的 VOC 吸附剂提供了可能。PCH 的合成工艺中，首先需要制备的有机黏土复合物与常规的有机膨润土基本相同，因此，可用有机膨润土作为 PCH 合成所需的有机黏土复合物。用于废水吸附处理后的废弃有机膨润土同样含有形成多孔所需的阳离子表面活性剂，若使用废弃的有机膨润土取代有机黏土复合物，既可显著降低 PCH 的原料成本，又可解决有机膨润土的最终处置问题。

利用废弃有机膨润土，应用孔道模板法制备 PCH 吸附剂的基本路线如下：



以两种最常用的CTMAB-膨润土和CPC-膨润土为例，首先将其用于吸附处理模拟废水中的对硝基苯酚（PNP），然后按PCH的合成条件，用吸附有PNP的有机膨润土（PNP-CTMAB-膨润土和PNP-CPC-膨润土）取代有机黏土衍生物，合成系列PCH（PNP-CTMAB-PCH、PNP-CPC-PCH）。用低温N_2吸附法表征它们的基本结构特征，通过测定其对两种典型VOC——苯和四氯化碳的等温吸附曲线，评价其吸附性能和机制。用常温下水的等温吸附曲线来表征PCH的疏水性。通过热重分析，比较PCH与膨润土原土、有机膨润土等的热稳定性。由相应吸附质的等温吸附曲线计算得吸附热力学数据。

用有机膨润土和吸附有PNP的有机膨润土制备的PCH，其比表面积远远超过原土和相应的有机膨润土，并接近活性炭，孔容稍大于活性炭，远大于原土和有机膨润土；孔径较活性炭稍大，属于中孔范围，且分布较为均匀。用吸附有PNP的有机膨润土为原材料制备的PCH，其孔容、比表面积和孔径与直接用有机膨润土制备的PCH相近。

与活性炭相比，在低相对压力时，PCH对苯和四氯化碳的吸附容量稍小，但在中高相对压力时，PCH的吸附容量都超过活性炭。PCH对苯和四氯化碳的吸附能力几乎都高于原土和相应的有机膨润土，且吸附机制存在较大差异。CTMAB-膨润土合成的PCH对苯和四氯化碳吸附性能优于用CPC-膨润土合成的PCH。与有机膨润土合成的PCH相比，用吸附处理PNP后的有机膨润土合成的PCH，在高相对压力时其吸附容量略小，但在低相对压力时其吸附容量较高。因此，回收的有机膨润土可用于合成高性能的PCH吸附材料，且合成前吸附在有机膨润土上的有机污染物不会影响PCH的吸附性能，一定程度上，还会改善PCH对吸附低浓度有机气体的效果。

PCH的孔容和比表面较大，且为极性表面，故疏水性较有机膨润土差，但优于原土；大部分PCH的疏水性与活性炭相当或稍差。在低于约600 ℃时，膨润土具有相当的热稳定性，无明显的结构破坏；有机膨润土的热稳定性低于表面活性剂的分解温度（$<$250 ℃）；各种PCH至少可稳定至750 ℃。

用100CTMAB-膨润土和吸附有PNP的100CTMAB-膨润土，制备两种中孔材料（分别命名为CTMAB-PCH和PNP-CTMAB-PCH）。在25 ℃，相对压力

0.5 条件下，CTMAB-PCH 和 PNP-CTMAB-PCH 对苯的吸附量为 330 mg · g^{-1} 和 310 mg · g^{-1}；对四氯化碳的吸附量为 500 mg · g^{-1} 和 550 mg · g^{-1}；对饱和苯蒸气的吸附量均达 500 mg · g^{-1} 以上，适合吸附处理较高浓度的有机废气。由此可见，用废水处理后的有机膨润土制备的中孔吸附材料，其吸附性能与用有机膨润土制备的中孔材料相当。

7.3.1 PCH 制备及评价方法

1. 吸附剂制备

膨润土原土为内蒙古钙基土，CEC 为 104 cmol · kg^{-1}，原土未经提纯，研磨后过 100 目筛，备用。CTMAB、CPC 和 PNP 均为分析纯。

取 100g 膨润土与 1000 mL 0.104 mol · L^{-1} 的 CTMAB（或 CPC）水溶液混合，表面活性剂用量相当于膨润土阳离子交换容量。然后在 60 ℃水浴中搅拌 2 h。反应结束后过滤，并用蒸馏水反复冲洗，直至滤液中滴加 $AgNO_3$ 无 Br^-（或 Cl^-）检出。产物置于电热鼓风干燥箱中，100 ℃左右干燥 24 h，然后研磨，过 100 目筛。

取 15 g 上述有机膨润土加到 1000 mL PNP 水溶液中，置于恒温振荡器内，在 25 ℃和 50 r · min^{-1} 转速条件下反应 24 h 以保证吸附达到平衡。然后取出，用布氏漏斗过滤分离，测定滤液中 PNP 平衡浓度，根据 PNP 初始浓度和平衡浓度差，计算出各种有机膨润土对水中 PNP 的吸附量。水中 PNP 用紫外分光光度法测定，测定波长为 317nm。由此计算出 CTMAB-膨润土和 CPC-膨润土上 PNP 的负载量分别为 96 mg · g^{-1} 和 94 mg · g^{-1}，并用 PNP-CTMAB-膨润土和 PNP-CPC-膨润土表示。负载有 PNP 的有机膨润土于空气中放置 7 天以上晾干，然后研磨过 100 目筛，备用。

选择硅酸乙酯（tetraethylorthosilicate，TEOS）作为中性无机前驱体，十二胺（dodecylamine，$C_{12}H_{25}NH_2$）作为助表面活性剂，两者均选用分析纯试剂，用前未经预处理。作为对照，分别用 CTMAB-膨润土、CPC-膨润土和负载有 PNP 的 PNP-CTMAB-膨润土和 PNP-CPC-膨润土合成 PCH。有机黏土与十二胺、TEOS 按 1∶1∶120 混合，于 50 ℃搅拌反应 4 h。反应完成后，用布氏漏斗过滤，固体部分在室温下放置过夜，然后转移到直径 2 cm、长 25 cm 的不锈钢管中，放入单管电阻炉，在 550 ℃下焙烧 6 h。根据原料特征分别将 PCH 产品命名为 CTMAB-PCH、PNP-CTMAB-PCH、CPC-PCH 和 PNP-CPC-PCH。

活性炭为杭州蓝天劳动保护用品厂生产的普通颗粒活性炭（气体吸附用），使用前用蒸馏水洗至无明显粉末为止，晾干后在电热干燥箱中 105 ℃烘干，密封保存备用。

2. 苯和四氯化碳的等温吸附曲线

以苯和四氯化碳为代表，表征 PCH 吸附 VOC 的能力，并用流动平衡法测定等温吸附曲线[4]，实验装置如图 7-3 所示，稀释气体为 99.999%高纯氮气。氮气经减压和稳压后分成两路，分别用两只量程为 250 mL · min^{-1}的转子流量计计量，流量计使用前以毛细管流量计校准。用针形阀调节气体流速。第一路氮气先通过装有吸附质液体的预饱和器，第二路则作为稀释气体。两路气体均经过浸于恒温水浴中的盘管预热，然后第一路气体流过二级饱和器之后与第二路气体在混合室混合，从而得到含一定量吸附质的混合气体。混合气体接着进入装有一定质量吸附剂的吸附柱，最后从吸附器顶端排出。由超级恒温槽控制吸附体系温度[(25±0.1)℃]。

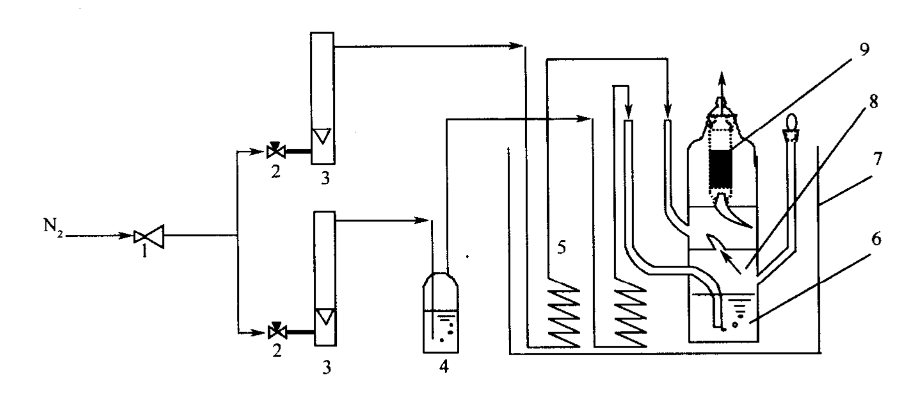


图 7-3　VOC 等温吸附曲线的流动平衡测定装置

1. 减压阀　2. 针形阀　3. 转子流量计　4. 预饱和器　5. 预热管　6. 二级饱和器　7. 超级恒温槽　8. 混合室　9. 吸附柱

吸附质蒸气相对压力 p/p_0和两路氮气流量之间有如式（7-1）的关系[4]：

$$p/p_0 = V_1/[V_1 + V_2(1 - p_0/p_a)] \tag{7-1}$$

式中：p_a为大气压；V_1为通过吸附质液体中氮气的流量（mL · min^{-1}）；V_2为用于稀释吸附质蒸气的氮气流量。调节 V_1和 V_2的大小，即可获得一定相对压力的吸附质蒸气。实验中苯和四氯化碳的相对压力控制在 0.03～0.98 之间。吸附柱为长 9cm、直径 1.5cm 的玻璃管，底部附有带小孔的玻璃筛板，实验时吸附剂上下均填充少量玻璃棉以防止吸附剂颗粒损失。根据吸附量大小，实验装填的吸附剂质量在 0.5～2.0g 之间。初步实验表明，玻璃棉对四氯化碳和苯的吸附量可忽略。实验开始时先分别用电子天平称量空吸附柱和吸附剂填充后的质量，称量时两端用玻璃塞塞好以防止 PCH 吸附空气中的水或其他气体，称量完毕后迅速

转移到吸附室内进行吸附实验，每隔 15～30min 取出称量，直至两次质量差小于 2mg。根据前后质量差计算吸附量。

3. 水的等温吸附曲线

采用密闭容器饱和盐溶液静态吸附法测定水的等温吸附曲线[4~6]。取一系列 250mL 试剂瓶，分别放入不同种类的饱和盐溶液，密封。因为在一定温度下，不同盐的溶解度不同，故瓶内的水蒸气压力不同，保持温度恒定即可得到不同水蒸气相对压力的空气气氛。将少量称量后的样品（0.5000～1.0000 g）置于 5 mL小烧杯中，悬挂于瓶中，密封。再将各试剂瓶放在恒温箱［(25±0.5)℃］。经过一定时间后取出称量，直至吸附达到平衡（实验中实际放置为 5 天）。根据前后质量差，可测定出不同相对水蒸气压力下的吸附量，并绘制水的等温吸附曲线。表 7-3 列出了各种饱和盐溶液在实验温度下可产生的饱和水蒸气相对压力。

表 7-3　各种饱和盐溶液在实验温度下可产生的饱和水蒸气相对压力

盐	水蒸气相对压力 p/p_0	盐	水蒸气相对压力 p/p_0
$K_2Cr_2O_7$	0.9800	$NaNO_3$	0.7379
KNO_3	0.9248	$NaBr \cdot 2H_2O$	0.5770
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	0.9019	$K_2CO_3 \cdot 2H_2O$	0.4276
KCl	0.8426	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	0.3300
KBr	0.8071	$LiCl \cdot H_2O$	0.1105
NaCl	0.7528	$NaOH \cdot H_2O$	0.0703

4. 氮气的等温吸附曲线

采用美国麦克公司 ASAP200 自动吸附仪，以 N_2为吸附介质，测试 77.4 K、不同相对压力下的吸附体积。测试前所有样品均在 105 ℃真空脱气 16 h。用多点 BET 法计算比表面积[7]，BJH 法计算孔分布和孔体积[8]。

5. 热重分析

热重分析（TGA）采用 DELTA SEIRIES TGA7 热重分析仪测定，样品量为 10 mg，温度范围为室温至 780 ℃，扫描速度 10.0 ℃ · min^{-1}，载气流量80 mL · min^{-1}。

7.3.2　PCH 的基本性质

根据吸附剂的 N_2吸附-脱附等温线，计算了膨润土原土、CTMAB-膨润土、CTMAB-PCH 和 PNP-CTMAB-PCH 及商品活性炭（AC）的比表面积、孔体积

和平均孔径，结果见表 7-4。数据显示，经过表面活性剂改性之后，膨润土的部分内孔被表面活性剂所堵塞，CTMAB-膨润土的比表面积和孔体积（实际上是液氮分子进入部分的比表面积和孔体积）急剧减小。利用有机膨润土和吸附 PNP 的有机膨润土作为原料合成的 PCH，其比表面和孔体积均远超过原土和相应的有机膨润土，比表面积接近商品活性炭，而孔体积甚至超过活性炭。与其他几种吸附剂相比，PNP-CTMAB-PCH 的比表面积和孔体积均较大，但稍小于 CTMAB-PCH。由此可见，吸附 PNP 对所合成的 PCH 中孔吸附材料的基本吸附性质影响非常小。根据表 7-4 中所列的孔径大小，膨润土原土、CTMAB-膨润土、CTMAB-PCH 和 PNP-CTMAB-PCH 属于中孔范围（20 ～ 50 Å），而活性炭属于微孔范围（< 20 Å）。

表 7-4　五种吸附剂的比表面积、孔体积和孔径大小

吸附剂	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	平均孔径/Å	孔体积[1]/($cm^3 \cdot g^{-1}$)
原土	60.9	77.28	0.12
CTMAB-膨润土	3.7	55.42	0.0055
CTMAB-PCH	690.4	24.08	0.27
PNP-CTMAB-PCH	661.5	24.09	0.25
AC	731.4	12.74	0.23

1）BJH 法累积孔体积。

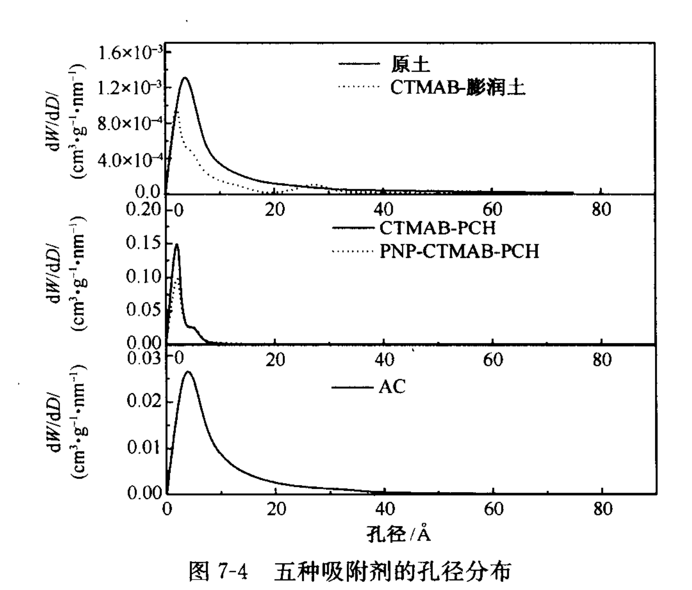


图 7-4　五种吸附剂的孔径分布

图 7-4 显示了五种吸附剂的孔径分布，PCH 和原土、有机膨润土以及活性

炭相比，孔径分布更为均匀，而且 CTMAB-PCH 和 PNP-CTMAB-PCH 的孔径分布也比较接近。就原土和有机膨润土而言，N_2分子可进入的部分属于不规则的外部孔隙，故孔隙体积小且大小不均，而活性炭则属于无定形孔分布。两种 PCH 的孔分布表明，PCH 的优点之一是孔径分布均匀，与文献报道的 PCH 特征吻合[9]。

图 7-5 表明，五种吸附剂的 N_2吸附-脱附等温线存在明显差异，但所有吸附剂的等温吸附曲线都存在不同程度的吸附-脱附回环，表明在吸附-脱附过程中各吸附剂的结构没有发生改变。按照 BDDT 等温线分类[7]，膨润土等温线属于Ⅱ型，但吸附体积较小，吸附-脱附回环属于 H_3型，出现在相对压力 0.45 以上，低于 0.45 则为可逆吸附，H_3型回环是具有平板型孔隙吸附剂的特征，与膨润土层状结构吻合。CTMAB-膨润土等温线也属于Ⅱ型，但吸附量比原土更小，且高相对压力部分更平缓，吸附-脱附回环在低压区，0.15 左右才闭合。吸附-脱附回环主要由于毛细管凝聚引起，这种现象应该是有机膨润土外表面积较小的缘故。回环特征也显示，经过表面活性剂改性之后，膨润土的平板型孔隙特征几乎消失。

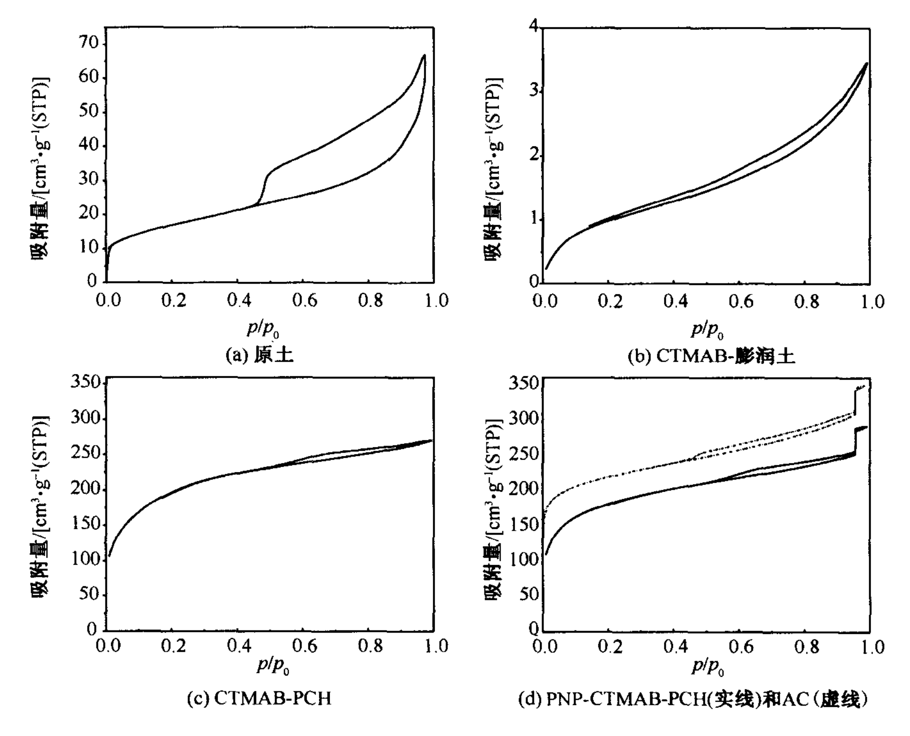


图 7-5　五种吸附剂氮气吸附-脱附等温线

CTMAB-PCH 和 PNP-CTMAB-PCH 的吸附-脱附等温线均为Ⅳ 型，H_3型回环，与原土和有机膨润土明显不同，等温吸附曲线在相对压力小于 0.02 处即出现转折，吸附量增加，说明这两种吸附剂存在部分微孔，而相对压力范围 0.02～0.2 的转折区非线性吸附则是吸附剂存在至 1.5～2.5 nm 超微孔到小中孔结构特征的体现。这些结果与文献报道[10]的利用合成皂石和氟汉克脱石合成的 PCH 结果一致，说明我们合成的 PCH 至少在结构和孔隙特征方面符合 PCH 特征。虽然常规的中孔材料，如 MCM-41 等的比表面积和孔体积都很大，但由于缺乏小孔和微孔，因而在处理低浓度气体时吸附量并不大，PCH 的孔特征与 MCM-41 等的明显差异在于其具有 MCM-41 等不具备的超微孔到小中孔范围的孔分布，更有利于作为 VOC 吸附剂。

PNP-CTMAB-PCH 和 CTMAB-PCH 的等温吸附曲线类似，说明吸附了 PNP 之后对合成 PCH 的性质影响不大。尽管这两种吸附剂的等温吸附曲线与原土和有机膨润土有非常显著的差异，但具有类似的 H_3型吸附-脱附回环，表明 PCH 仍具有部分膨润土层状结构特征，还具有部分类似活性炭的微孔，但吸附-脱附回环不同于活性炭的 H_4型（微孔吸附剂特征）。另外，图 7-5 表明，相同相对压力下，PCH 的吸附容量远大于原土和有机膨润土。

7.3.3　PCH 对典型 VOC 的吸附行为

原土、CTMAB-膨润土、CTAMB-PCH、CPC-PCH、PNP-CTMAB-PCH、PNP- CPC-PCH 以及 AC 对苯和四氯化碳的等温吸附曲线，如图 7-6、图 7-7 所示。苯和四氯化碳在原土和活性炭上的等温吸附曲线均属于Ⅳ型。在整个相对压力范围内四氯化碳在 CTMAB-膨润土上的吸附量均小于膨润土原土。CTMAB-膨润土的苯吸附量在相对压力高于 0.3 时比原土大，小于 0.3 时则相反。

图 7-6 和图 7-7 显示，PCH 对两种典型 VOC 的吸附量在低相对压力时比活性炭稍小，原因是活性炭微孔比例高于 PCH，故对低浓度 VOC 吸附能力更强，而 PCH 具有相对较大的孔体积，在中高相对压力区，其吸附能力甚至超过活性炭。$p/p_0=0.88$ 时，CTMAB-PCH、PNP-CTMAB-PCH、CPC-PCH 和 PNP-CPC-PCH 对苯的吸附量分别为 0.52 $g\cdot g^{-1}$、0.60 $g\cdot g^{-1}$、0.35 $g\cdot g^{-1}$和 0.35 $g\cdot g^{-1}$；对四氯化碳的吸附量分别为 0.70 $g\cdot g^{-1}$、0.75 $g\cdot g^{-1}$、0.76 $g\cdot g^{-1}$和 0.76 $g\cdot g^{-1}$。两种 VOC 在 PCH 上的等温吸附曲线均为Ⅱ型，具有典型的物理吸附特征，可能与形成多分子吸附层有关。另外，Ⅱ型等温吸附曲线也部分反映了 PCH 的中孔特性，即除在特定相对压力区（如低压区）外，吸附机制为多层吸附或毛细管凝聚。发生毛细管凝聚的相对压力范围为 0.025～0.2 之间，而活性炭在 0.01 左右。由于 PCH 小孔部分的孔径较活性炭大，所以在低相对压力下的 VOC 吸附量要小于活性炭，但在中高相对压力时，其吸附量则

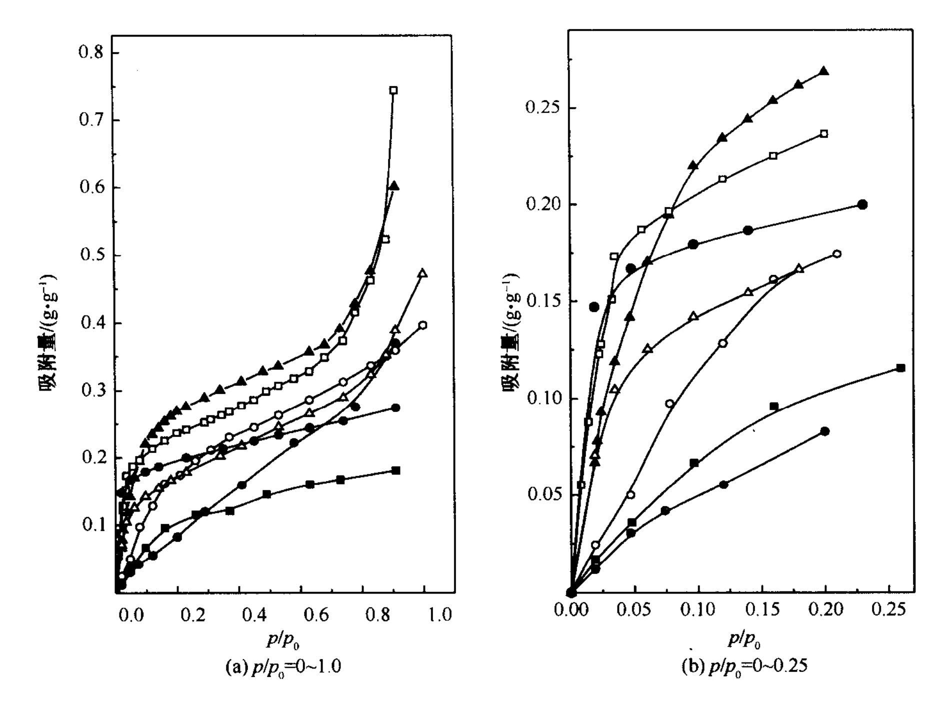


图 7-6　不同吸附剂 25℃时的苯等温吸附曲线

■ 原土　● CTMAB-膨润土　▲ CTMAB-PCH　□ PNP-CTMAB-PCH　○ CPC-PCH　△ PNP-CPC-PCH　● AC

比活性炭要大。另外，低浓度时 PNP-CTMAB-PCH 对苯的吸附量几乎与活性炭相同。

PCH 的Ⅱ型等温吸附曲线特征，表明 PCH 更适合高浓度 VOC 废气的吸附处理，而工业生产中往往需要处理低浓度的 VOC 废气。研究表明[11]，PCH 的孔径大小与改性所用的表面活性剂碳链长度有较好的相关性，因此，可通过选择表面活性剂的碳链长度来调节 PCH 的孔径，以适应低浓度 VOC 吸附处理的要求。

比较几种 PCH 的 VOC 等温吸附曲线发现，两种常用于膨润土改性的阳离子表面活性剂 CTMAB 和 CPC 均可作为模板表面活性剂合成 PCH，无论是否吸附了 PNP，所合成的 PCH 对 VOC 均具有较好的吸附性能。

由于 PCH 的吸附性能或多或少受到吸附的 PNP 影响，VOC 等温吸附曲线在不同的相对压力范围稍有不同。用吸附了 PNP 的有机膨润土合成的 PCH 在相对压力 0 到等温线“拐点”前的范围，比直接用有机膨润土合成的 PCH 吸附量稍大，但在“拐点”之后，其吸附量则相对较小。说明吸附 PNP 在一定程度上

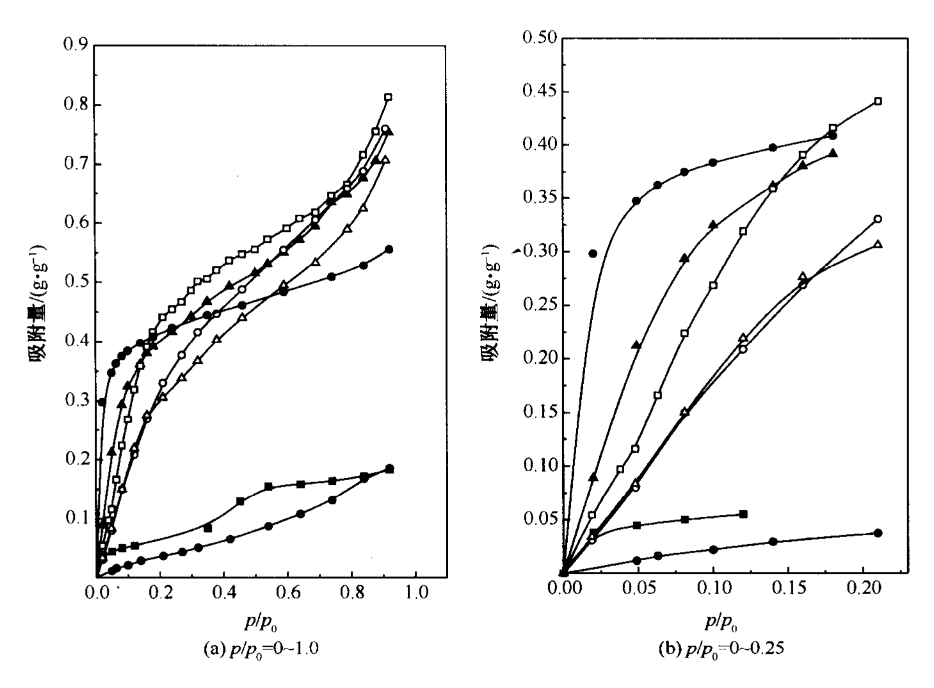


图 7-7　不同吸附剂 25℃时的四氯化碳等温吸附曲线

■ 膨润土　● CTMAB-膨润土　▲ CTMAB-PCH　□ PNP-CTMAB-PCH

○ CPC-PCH　△ PNP-CPC-PCH　● AC

改变了 PCH 超微孔部分与中孔数量之间的比例，其中超微孔部分比例增加，从而增加了低浓度 VOC 的吸附能力。从这个意义上说，利用废弃有机膨润土合成的 PCH，其吸附性能与常规方法合成的基本相同，更适宜吸附处理低浓度有机废气。

7.3.4　PCH 等温吸附曲线的 D-A 方程分析

在 VOC 吸附处理的实际应用中，预测不同温度和吸附质相对压力（浓度）下的吸附穿透行为和等温吸附曲线非常重要，其基础是吸附剂对特定吸附质的吸附等温方程。从等温吸附曲线的类型可以得出有关吸附剂的表面性质、孔径以及吸附剂与吸附质之间的相互作用信息。反之，又需要用某些方程对实验测得的各种类型等温吸附曲线加以描述，或提出某些吸附模型来说明所得的实验结果，以便从理论上加深认识。描述多孔固体的气体（蒸气）吸附行为的方程和理论很多，吸附理论的出发点也各不相同。在不同吸附理论中，Polanyi 的吸附势理论被认为是迄今唯一能在很宽的温度和压力范围内定量描述各种吸附剂（包括非孔

性和多孔性的）吸附气体的平衡理论[7,12,13]。由于比较研究的吸附剂性质差异较大，吸附机制不一，难以用 Langmuir、BET 的吸附等温式做准确描述和比较，故选用通用性更强的基于吸附势论的 Dubinin-Astakhov（D-A）方程描述各吸附剂的等温吸附曲线，由此与吸附剂性质相联系，并根据吸附势理论推导出各吸附剂/吸附质体系微分吸附热随吸附量的变化及其与孔结构的关系。

D-A 方程[14]可表达为以下形式：

$$W = W_0 \cdot \exp[-(A/E)^n] \tag{7-2}$$

式中：W 为吸附质凝缩相体积（$= a \cdot v$）（$mL \cdot g^{-1}$）；a 为吸附量（$mol \cdot g^{-1}$）；v 为实验温度下吸附质的摩尔体积（$mL \cdot mol^{-1}$）；W_0为极限吸附体积（$mL \cdot g^{-1}$）；A 为吸附势[$=-RT\ln(p/p_0)$]（$kJ \cdot mol^{-1}$）；R、T、p/p_0 分别为摩尔气体常量、温度、相对压力；E 为特征吸附能（$kJ \cdot mol^{-1}$）；n 为与温度有关的常数[15]。E 值的大小可以通过亲和系数 β 与标准吸附质的特征吸附能 E_0 相关联，即 $E=\beta E_0$。通过这种方法，只需要知道某一种吸附质在特定吸附剂上的等温吸附曲线，可以计算出其他吸附质在相同吸附剂上的等温吸附曲线。最常见的参考吸附质（标准吸附质）是苯，也有文献报道认为可用几种不同性质的典型吸附质代表几类相应的物质。例如，苯、四氯化碳、水和氮气分别作为标准物质代表芳烃、氯代烃、极性物质和非极性气态分子。β 也可以由标准吸附质和待试物质的物理性质（分子等张比容或分子极性）计算产生[16]。

苯、四氯化碳、水和氮气在几种吸附剂上的等温吸附曲线用 D-A 方程拟合的各参数 W_0、E、β 和 n 的值如表 7-5 所示。表中所列的各拟合条件下的相关系数和样本量数据表明，本书涉及的几个体系等温吸附曲线可以用 D-A 方程描述。按照 Dubinin 等[17]的研究结论，D-A 方程的 E 或 E_0 与吸附剂的孔隙大小有定性关系，孔径越小，E 值或 E_0值越大。实际上，E 值与孔大小的关系也是利用 D-A 方程计算孔径分布的基础。所以表 7-5 中的 E 值反映了吸附剂内某种吸附质分子能够进入部分孔隙的孔径分布情况。当然，由于尺寸大小不一，不同吸附质在相同吸附剂上的 E 值是有差异的。N_2在不同吸附剂上的 E 值大小顺序如下：AC＞PNP-CTMAB-PCH＞CTMAB-PCH＞CTMAB-膨润土＞原土。与表 7-4 中的孔径大小顺序相反，而其他吸附质分子的顺序显然与 N_2不同。有机膨润土吸附苯、四氯化碳和水的 E 值比原土大，说明经过表面活性剂改性之后，在膨润土表面，上述分子可进入的空间减小，而苯、四氯化碳在几种 PCH 上的 E 比活性炭稍小，但大于有机膨润土和原土。至于负载 PNP 的吸附对 PCH 吸附 VOC 的 E 究影响则无普遍的规律[15]。

除了被称为吸附因子的 E 外，D-A 方程中另外一个决定吸附剂对特定吸附质吸附能力的常数是容量因子 W_0。W_0与吸附剂的孔结构有关。实际上 W_0是饱和蒸汽压时的吸附量。所以，W_0越大意味着在高浓度时的吸附量越大。如表 7-5

所示，所有 PCH 吸附 N_2以外的其他吸附质，W_0值均大于有机膨润土、原土甚至活性炭，这表明与活性炭相比，PCH 更适合于吸附高浓度有机废气。

表 7-5　不同吸附质/吸附剂体系的 D-A 方程参数

物质	$W_0/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$E_0/(kJ \cdot mol^{-1})$	β	n	数据数量	r^2
		苯				
原土	0.197	5.8	1.00	1.62	10	0.995
CTMAB-膨润土	0.438	2.6	1.00	0.92	10	0.995
CTMAB-PCH	0.482	7.0	1.00	1.53	25	0.959
PNP-CTMAB-PCH	0.686	4.1	1.00	0.60	28	0.902
CPC-PCH	0.383	5.2	1.00	1.50	16	0.991
PNP-CPC-PCH	0.460	5.0	1.00	0.68	15	0.982
AC	0.341	18.8	1.00	0.57	11	0.998
		CCl_4				
原土	0.152	3.3	0.56	0.62	11	0.963
CTMAB-膨润土	0.160	1.4	0.54	0.65	13	0.997
CTMAB-PCH	0.400	6.7	0.96	1.64	21	0.965
PNP-CTMAB-PCH	0.426	5.8	1.41	1.81	29	0.985
CPC-PCH	0.436	4.6	0.88	1.48	15	0.997
PNP-CPC-PCH	0.386	4.9	0.98	1.50	15	0.992
AC	0.351	2.0	0.10	0.78	14	0.989
		水				
原土	0.318	3.2	0.55	1.14	11	0.986
CTMAB-膨润土	0.120	0.9	0.33	0.59	10	0.994
CTMAB-PCH	0.408	2.2	0.32	2.54	10	0.944
PNP-CTMAB-PCH	0.413	2.3	0.56	1.23	12	0.994
CPC-PCH	0.433	1.8	0.34	2.03	10	0.968
PNP-CPC-PCH	0.356	1.8	0.37	2.81	10	0.961
AC	0.300	1.9	0.10	2.33	10	0.977
		N_2				
原土	0.142	0.1	0.02	0.25	12	0.999
CTMAB-膨润土	0.005	0.6	0.25	0.59	31	0.989
CTMAB-PCH	0.414	3.2	0.47	1.01	31	0.998
PNP-CTMAB-PCH	0.398	3.8	0.93	0.79	31	0.997
AC	0.543	7.8	0.42	0.37	212	0.999

D-A 方程中，常数β反映的是吸附剂-吸附质之间的相对亲和能力。表 7-5

中所列的各体系 β 值是以苯为标准吸附质计算得出的。比较不同吸附剂的 β 值可发现，四氯化碳等非极性有机物与 PCH 间的亲和力强于有机膨润土和原土，与活性炭相当。水的情况则有所不同，活性炭与水间的亲和能力小于所研究的其他吸附剂。这显然与各吸附剂本身的性质有关，活性炭表面是疏水的，而 PCH 和膨润土表面则是极性的（铝）硅酸盐层；经表面活性剂改性之后，膨润土的疏水性增强，但表面活性剂多位于层间，部分吸附质优先吸附在有机膨润土外表面，外表面的疏水性有限，故整体的疏水性仍不如活性炭。表 7-5 中的 β 值还显示，由废弃有机膨润土合成的 PCH 对极性的水和非极性的四氯化碳的亲和力均强于直接用有机膨润土合成的 PCH。

D-A 方程中的指数 n 与吸附质饱和蒸气压时的孔隙填充程度及吸附剂-吸附质体系有关，通常看作结构参数[15]。按照 Dubinin[14]的分类方法，n 为 2 的吸附剂归为“第一类结构”，特征是孔隙主要为微孔或超微孔；n 为 1 的吸附剂归为“第二类结构”，吸附剂孔隙主要为孔径远大于吸附质分子的大孔（粗孔）结构或是非孔性吸附剂。随着 n 的增加，一般孔结构从非孔或大孔过渡到微孔或超微孔。但 n 值往往不是整数，而是吸附质分子大小和孔隙尺寸相对值的函数。根据表 7-5 中的结果，原土、CTMAB-膨润土、CTMAB-PCH、PNP-CTMAB-PCH、CPC-PCH、PNP-CPC-PCH 和 AC 吸附苯、四氯化碳和水时的平均 n 分别为 1.1267、0.72、1.9033、1.2133、1.6700、1.6633 和 1.2267。由此可见，有机膨润土吸附几种吸附质的 n 值均比较小，符合有机膨润土孔隙特征不明显的特点，即更倾向于非孔。原土有一定孔隙，但孔隙比其他吸附剂大；PCH 从 n 值平均值来看，孔径要小于活性炭。比较不同原料合成的 PCH，用负载了 PNP 的有机膨润土合成的 PCH，n 值比有机膨润土合成的 PCH 稍小，即 PNP 的存在可能会导致 n 的减小。

前面已经提到，吸附势理论的优点是特征曲线与温度无关。图 7-8 显示了根据不同吸附剂对苯、四氯化碳、水和 N_2 的吸附数据获得的特征曲线。既然各吸附体系的吸附行为符合 D-A 方程，原则上可由吸附特征曲线获得各吸附体系在不同温度下的等温吸附曲线，将式（7-3）和式（7-4）代入式（7-2）即可。

$$W = a \cdot v \tag{7-3}$$

式中：a 为吸附量（$mol \cdot g^{-1}$）；v 实验温度下吸附质的摩尔体积（$mL \cdot mol^{-1}$）。

$$A = -RT\ln(p/p_0) \tag{7-4}$$

7.3.5　PCH 的疏水性

VOC 废气往往混有水蒸气，一般相对湿度为 50%左右，水分子会与 VOC 竞争吸附活性点，特别是对极性表面吸附剂，且水分子的竞争能力常强于有机物，从

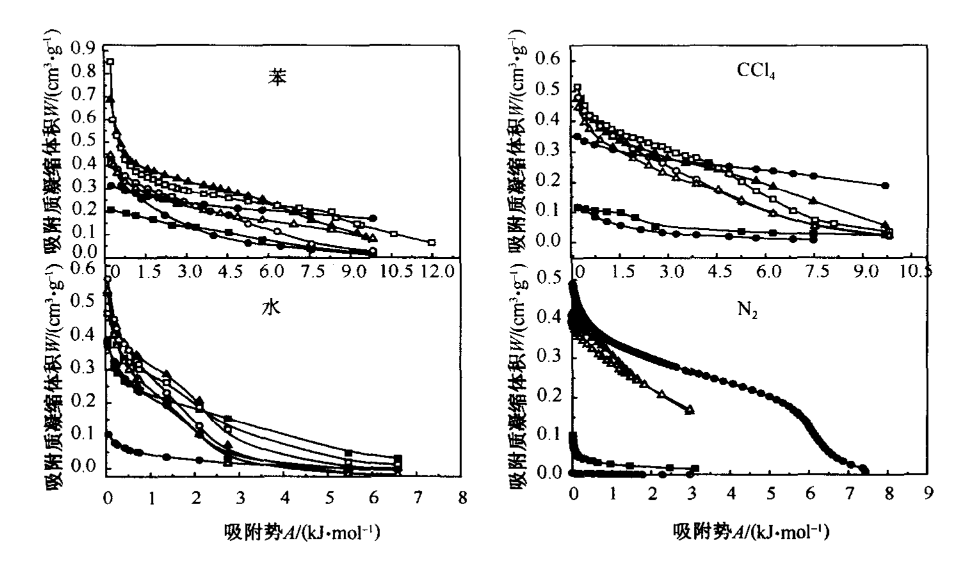


图 7-8　不同吸附剂的吸附特征曲线

■ 原土　● CTMAB-膨润土　▲ CTMAB-PCH　□ PNP-CTMAB-PCH　○ CPC-PCH　△ PNP-CPC-PCH　● AC

而导致对 VOC 的吸附量下降。为此，需要在吸附剂设计中考虑其疏水性能，确定其受空气湿度影响的程度。可由水的等温吸附曲线描述吸附剂的疏水性。

图 7-9 显示了常温下各种吸附剂的水等温吸附曲线。结果表明，CTMAB-膨润土的疏水性优于其他吸附剂，其水等温吸附曲线接近Ⅳ型，孔隙填充或毛细管凝聚现象不明显，说明水与 CTMAB-膨润土表面的作用力较弱。CTMAB-膨润

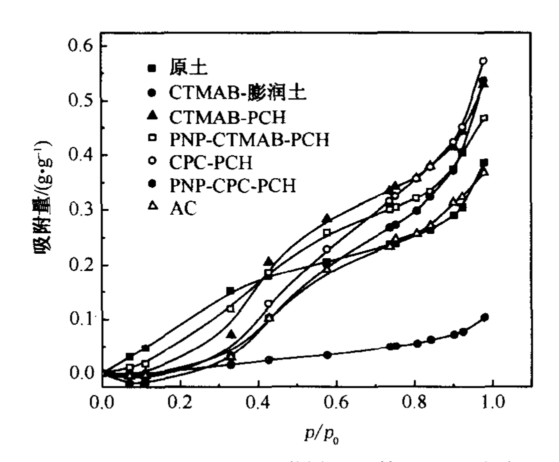


图 7-9　25℃下不同吸附剂的水等温吸附曲线

土良好的疏水性由表面活性剂产生，层内空间大部分被疏水性的有机长碳链填充，而外部孔隙和比表面有限，仅能吸附少量水。其他吸附剂对水的等温吸附曲线均为Ⅱ型。在低相对压力区（$p/p_0<0.4$），原土对水的吸附能力强于其他吸附剂，随相对压力的上升，吸附量缓慢增加，在 $p/p_0>0.7$ 时，小于 PCH 和活性炭。原土在低压区的高亲水性可能与其膨胀性有关，但在高压区，吸附量主要取决于比表面和孔体积，而原土的孔体积和比表面有限，故吸附量较小。PCH 的表面极性强于活性炭，孔体积和比表面较大，因此，PCH 吸附水的能力强于活性炭。

吸附剂对水的吸附行为不仅与表面的极性有关，也与其孔结构有关。亲水性表面通常是强极性的，其特点是低相对压力时对极性分子（如水）具有强吸附性。高相对压力的吸附量主要取决于孔体积等结构参数。尽管在高压区 PCH 的水吸附量比膨润土高，并不意味其表面亲水性强，而应归因于孔体积较大。因此，应由低相对压力区水的吸附量来判断吸附剂的表面疏水性。据此，所研究的吸附剂表面疏水性顺序如下：CTMAB-膨润土＞AC＞PCH＞原土。不同 PCH 对水的吸附量差别并不大，而且单位比表面积的吸附量差不多，说明 PCH 的疏水性受合成原料的影响不大。

7.3.6 PCH 的吸附热力学

根据吸附势理论，吸附特征曲线与温度无关，所以基于 D-A 方程可从单一等温吸附曲线推导出吸附热等热力学参数。Bering 和 Serpinskii[18] 提出了一种从单一等温吸附曲线计算不同吸附量下微分吸附热变化的方法。根据这种方法，净吸附热可由式（7-5）得出：

$$q=Q-\lambda=\alpha RT^2(\partial \ln h/\partial \ln a)_T-A \tag{7-5}$$

式中：Q 为总微分吸附热（total differential heat of adsorption，$kJ \cdot mol^{-1}$）；λ 为吸附冷凝热（heat of adsorption condensation，$kJ \cdot mol^{-1}$）；α 为吸附质的温度体积膨胀系数；h 为相对压力；a 为吸附量（$mol \cdot g^{-1}$）A 为吸附势（$-RT\ln h$）；$(\partial \ln h/\partial \ln a)_T$ 可由式（7-2）的 D-A 方程求得。

将式（7-2）代入式（7-5）可得：

$$Q=q+\lambda=\alpha \cdot E_0 \cdot T[\ln(W_0/a \cdot v)]^{(1-n)n}+RT\ln(p/p_0)+\lambda \tag{7-6}$$

根据式（7-6）从苯、四氯化碳、水和氮气在不同吸附剂上的等温吸附数据计算了各体系微分吸附热随吸附量的变化曲线。图 7-10 显示了各吸附质-吸附剂体系总微分吸附热（Q）随吸附量的变化情况。各吸附体系的总微分吸附热（Q）和净吸附热（q）的平均值以及吸附质的冷凝热（λ）见表 7-6。

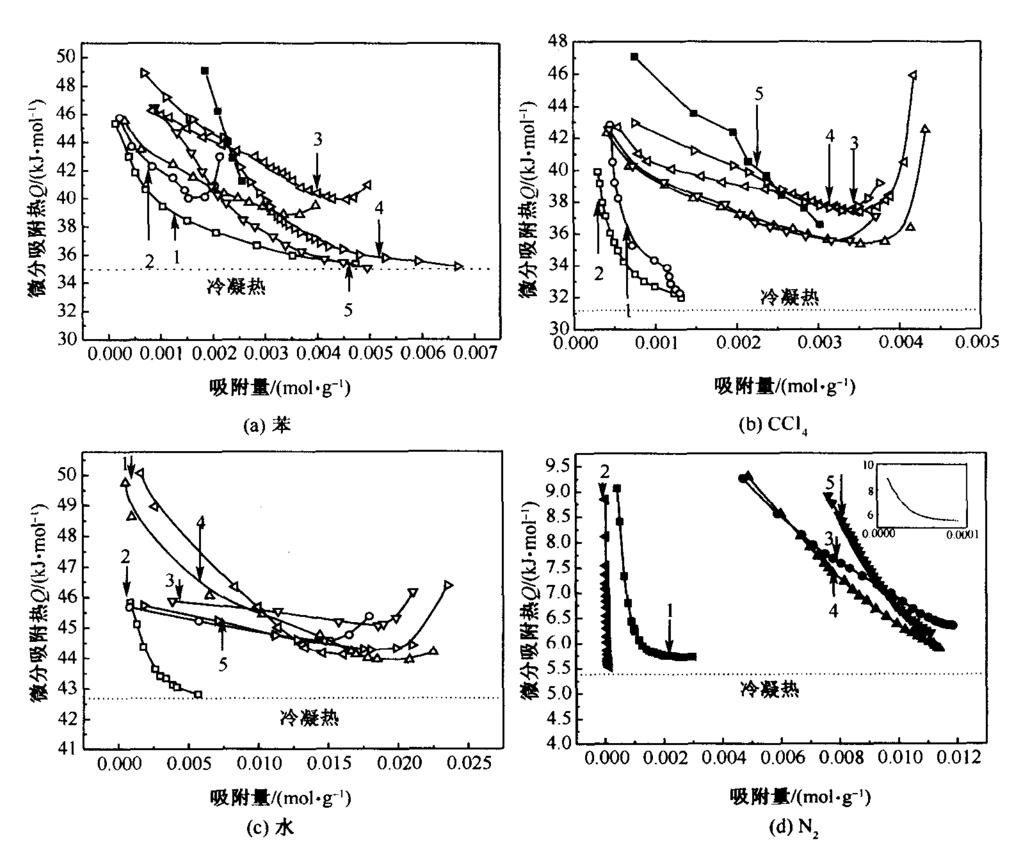


图 7-10　不同吸附体系的总微分吸附热与吸附量间的关系（图例同图 7-6）

箭头所指横坐标位置标明了相应的单层吸附量，箭头尾部的数字 1～5 分别代表原土、CTMAB-膨润土、CTMAB-PCH、PNP-CTMAB-PCH、AC

表 7-6　吸附质在不同吸附剂上的吸附热力学数据

物　质	吸附冷凝热 λ/(kJ・mol⁻¹)	净吸附热 q/(kJ・mol⁻¹)	总微分吸附热 Q/(kJ・mol⁻¹)
苯	−34.48 (25℃)		
原土		−7.476	−41.96
CTMAB-膨润土		−4.937	−39.42
CTMAB-PCH		−7.877	−42.36
PNP-CTMAB-PCH		−5.482	−39.97
CPC-PCH		−6.263	−40.75
PNP-CPC-PCH		−4.885	−39.37
AC		−6.473	−40.96

续表

物　质	吸附冷凝热 λ/ (kJ · mol⁻¹)	净吸附热 q/ (kJ · mol⁻¹)	总微分吸附热 Q/ (kJ · mol⁻¹)
CCl_4	−31.49 (25℃)		
原土		−4.395	−35.89
CTMAB-膨润土		−3.744	−35.24
CTMAB-PCH		−7.435	−38.93
PNP-CTMAB—PCH		−7.478	−38.97
CPC-PCH		−6.283	−37.78
PNP-CPC-PCH		−6.119	−37.61
AC		−8.315	−39.81
水	−42.70 (25℃)		
原土		−3.035	−45.73
CTMAB-膨润土		−1.122	−43.82
CTMAB-PCH		−2.683	−45.38
PNP-CTMAB-PCH		−2.677	−45.38
CPC-PCH		−2.207	−44.91
PNP-CPC-PCH		−2.281	−44.98
AC		−2.303	−45.00
N_2	−5.70 (−196℃)		
原土		−0.565	−6.27
CTMAB-膨润土		−0.859	−6.56
CTMAB-PCH		−1.365	−7.07
PNP-CTMAB-PCH		−1.186	−6.89
AC		−0.710	−6.41

如表 7-6 所示，由于各吸附质在不同吸附剂上的净吸附热（q）与冷凝热（λ）相比均较小，苯、四氯化碳、水和氮气在不同吸附剂上的总微分吸附热（kJ · mol^{-1}）大小如下：水（43.82～45.73）>苯（39.36～42.36）>四氯化碳（35.24～39.81）>N_2（6.27～7.07）。与凝聚热顺序相同：水（42.70）>苯（34.48）>四氯化碳（31.49）>N_2（5.70）。苯和四氯化碳在膨润土原土上的吸附热大于有机膨润土（CTMAB-膨润土）。以前研究也得到类似的结果，苯在有机膨润土上的吸附热随表面活性剂含量的升高而降低，且小于膨润土原土。此外，基于 CTMAB-膨润土的 PCH（CTMAB-PCH、PNP-CTMAB-PCH）的 Q 绝对值均大于由 CPC-膨润土合成的 PCH（CPC-PCH、PNP-CPC-PCH），其原因是不同表面活性剂导致 PCH 孔结构稍有差异，孔结构的不同使得吸附势有差异，根据吸附热的计算方法，Q 是吸附势的函数，受到吸附势的影响。

表 7-6 的数据也表明，合成前吸附 PNP 与否，对苯在 PCH 上的吸附热无明显影响。同时，图 7-8 显示，对所有吸附体系，在吸附量较小时，吸附热均随吸附量的增加而下降；部分体系，在吸附量继续增加时，直至吸附热达到相当于冷凝热的程度，吸附热保持缓慢下降趋势，其他体系则在达到冷凝热之后继续上升。

图 7-10 中，曲线的转折点几乎都与单层吸附完成时的吸附量位置重合，说明各条曲线在第一阶段的下降趋势是由于吸附剂表面的不均匀性造成的，接下来的缓慢下降可能是因为第一吸附层形成之后，吸附态分子间的主要相互作用力是排斥作用。部分体系在高吸附量阶段吸附热的上升应由大孔填充所致，因为这几个体系对应的等温吸附曲线是Ⅱ型，而Ⅱ型等温吸附曲线与高相对压力下的大孔毛细管凝聚有关。按照 Kisele 的吸附质分类，苯和水分别属于 B 类和 D 类，除非特殊相互作用（non-specific interaction）外，与吸附剂存在特殊相互作用（specific interaction），而四氯化碳与吸附剂间仅存在非特殊相互作用。所以，比较 4 种 PCH 对苯、水和四氯化碳的 Q 变化趋势可发现，四种 PCH 吸附四氯化碳，高吸附量阶段，Q 均急剧增加，而苯和水在相同吸附剂上 Q 的增加则缓慢得多，苯在 PNP-CTMAB-PCH 和 PNP-CPC-PCH 上吸附时，高吸附量阶段 Q 还持续下降，说明高吸附量阶段的净吸附热不仅和孔结构有关，还和吸附剂-吸附质间相互作用力类型有关。另外，以非特殊相互作用为主，则更有利于毛细管凝聚。活性炭吸附各吸附质时，Q 在整个范围内都不断下降，直至相当于冷凝热的位置。唯一的例外是活性炭吸附水时，在高吸附量阶段，Q 轻微上升，这由活性炭微孔体积所致，即使在较高吸附量时，大孔填充的作用仍然有限。

7.3.7 PCH 热重分析

吸附剂的耐热温度可以通过热重分析来表征。图 7-11 给出了原土、CTMAB-膨润土、CPC-膨润土、CTMAB-PCH、CPC-PCH、PNP-CTMAB-PCH、PNP-CPC-PCH 以及 PNP-CTMAB-膨润土的热重（TG）曲线及其微分（DTG）线。对各吸附剂而言，室温到 150℃之间的失重由吸附态水的脱附所致，其失重量因吸附剂而异，还与吸附剂的吸水量有关。

CPC-膨润土、CTMAB-膨润土和 PNP-CTMAB-膨润土的主要失重区间出现在 200～400℃之间，由表面活性剂和吸附的 PNP 分解产生，因此，PCH 的合成过程中，焙烧温度应高于 400℃，以保证完全除去模板剂和其他吸附的有机物。

如直接将 CTMAB-膨润土和 CPC-膨润土用作吸附剂，其热稳定温度与表面活性剂的分解温度相当。PNP-CTMAB-膨润土和 CTMAB-膨润土的热重曲线非常接近，表明利用有机膨润土和废弃有机膨润土合成 PCH 的焙烧条件相同。有机膨润土和 PNP-CTMAB-膨润土在 500～750℃的失重是由膨润土脱水所致。四

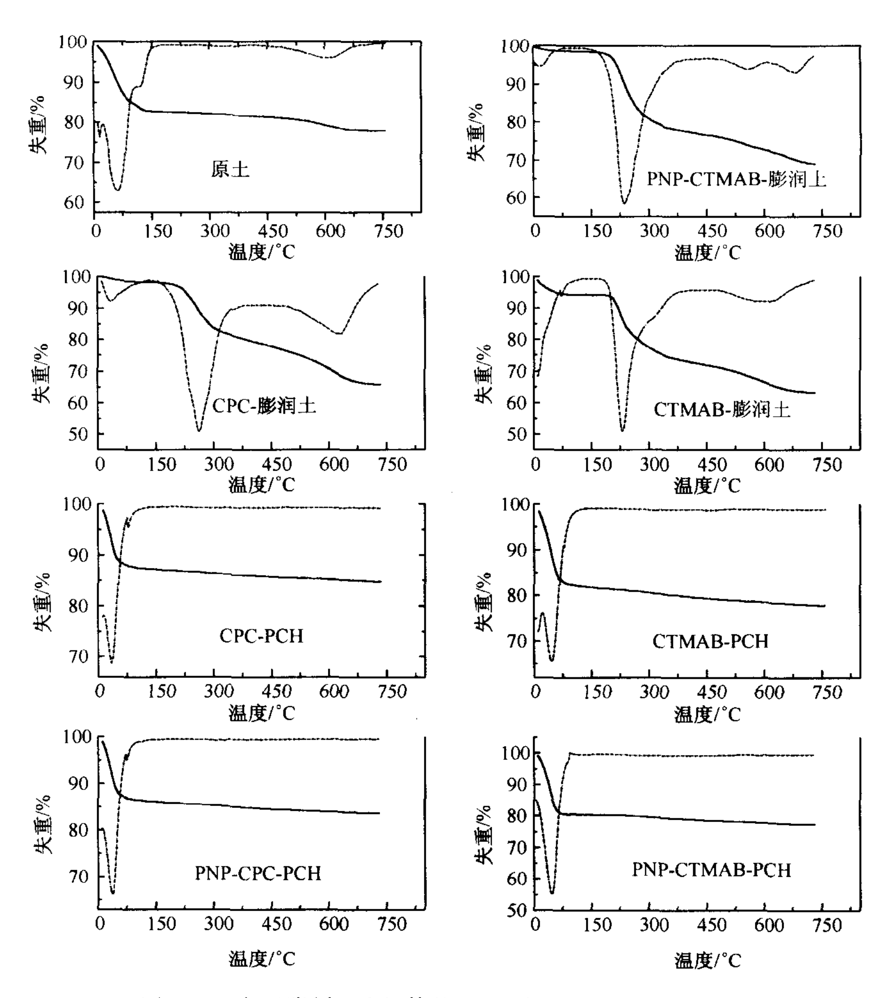


图 7-11　各吸附剂及中间体的 TG（实线）和 DTG（虚线）

种不同原料合成的 PCH 具有几乎相同的热重曲线，且耐热温度较高，200～750℃之间失重仅为 2%～3%。几种吸附剂的热稳定温度顺序如下：PCH＞膨润土＞有机膨润土。

7.3.8　废弃有机膨润土制备 PCH 的过程

关于 PCH 的形成，Galarneau 等[11]提出了一种“孔道-模板合成”（gallery-templated synthesis）的机制。PCH 的形成过程大致如下（图 7-12）：①模板表面活性剂（季铵盐阳离子）与辅助表面活性剂（中性胺）在黏土层间孔道内形成厚度相当于两倍季铵盐阳离子和中性胺长度的双层结构；②无机前驱体

（TEOS）进入层间，并置换出一部分中性胺；③表面活性剂和 TEOS 水解产物——氧化硅水合物相互作用，使得中性胺和季铵盐阳离子形成混合棒状胶束，氧化硅水合物围绕在胶束周围，胶束中阳离子表面活性剂的比例取决于黏土的电荷密度；④焙烧去除有机部分，形成多孔固体材料。

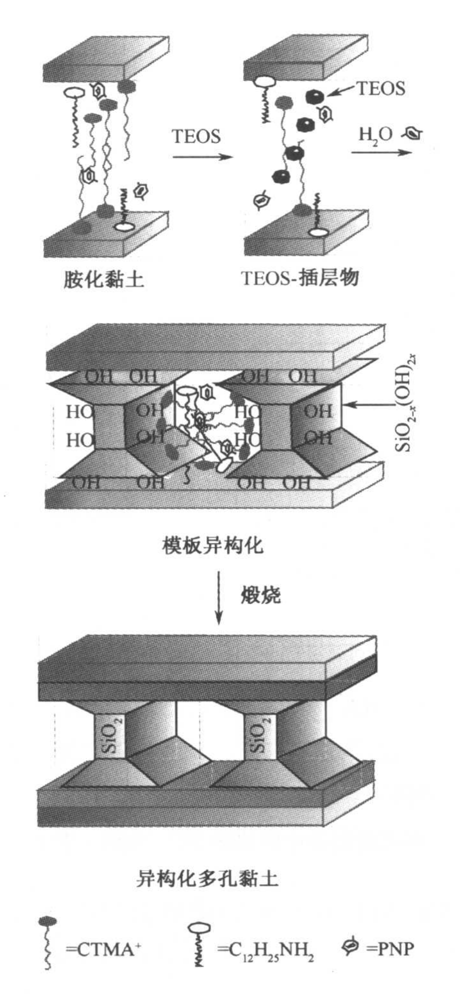


图 7-12　PNP-CTMAB-膨润土形成 PCH 的可能机制[11]

有机膨润土负载 PNP 之后，层间结构和表面活性剂的排列方式没有发生根本性的变化，甚至在一定程度上促进表面活性剂排列的有序化，故负载了 PNP 的有机膨润土与中性胺的反应与直接用有机膨润土反应类似，大部分 PNP 通过分配作用存在于阳离子表面活性剂和中性胺混合构成的疏水层间，TEOS 进入层

间之后，部分中性胺、水分子以及 PNP 被置换出层间，然后，TEOS 发生水解，表面活性剂形成混合胶束，PNP 可能存在于胶束内部，氧化硅水合物包围在胶束外部。经过焙烧后，包括 PNP 在内的有机部分氧化、分解而去除，从而形成 PCH。PNP 的存在使得合成的 PCH 小孔径部分的空隙比例增加，原因估计与胶束的形成有关，Galarneau 等[11]已经证实，用单纯的阳离子表面活性剂并不能成功合成 PCH，而且 PCH 的孔径大小与辅助表面活性剂（中性胺）的碳链长度有关，碳链越长，孔径越大；由此推测参与形成胶束的分子越小，形成的胶束越小，最终产物的孔径下降，而 PNP 分子小于十二胺，故参与形成的胶束直径较小，因而更倾向于形成小孔。

7.4 小　结

（1）有机膨润土可多次吸附处理有机废水，且吸附性能保持良好，具有一定实用价值。多次吸附后（例如，120CTMAB-膨润土和 120CTMAB/20SDS-膨润土吸附 6 次），总吸附量中表面吸附作用的贡献趋于恒定，分配作用居主导地位，总吸附量增加主要是由分配作用所致。

（2）采用氮气保护下碳化的方法回收吸附处理有机废水后的有机膨润土，重新用于废水吸附处理，发现用 0.5 g 碳化的有机膨润土处理 25 mL 浓度为 5 $\mu g \cdot mL^{-1}$ 苯胺溶液，其去除率达 80%以上。

（3）利用吸附处理 PNP 后废弃的 CTMB-膨润土和 CPC-膨润土作为主要原料合成 PCH。PNP-CTMAB-PCH 和 CTMAB-PCH 的比表面积分别为 661.5 $m^2 \cdot g^{-1}$ 和 690.4 $m^2 \cdot g^{-1}$，孔容分别为 0.25 $cm^3 \cdot g^{-1}$ 和 0.27 $cm^3 \cdot g^{-1}$，均接近或高于普通活性炭，远高于原土和有机膨润土。PCH 具有较好的 VOC 吸附性能，对苯、四氯化碳等典型 VOC 的吸附能力在中高浓度时优于活性炭，$p/p_0=0.88$、25℃时，CTMAB-PCH、PNP-CTMAB-PCH、CPC-PCH 和 PNP-CPC-PCH 对苯的吸附量分别为 0.52 $g \cdot g^{-1}$、0.60 $g \cdot g^{-1}$、0.35 $g \cdot g^{-1}$ 和 0.35 $g \cdot g^{-1}$，对四氯化碳的吸附量分别为 0.70 $g \cdot g^{-1}$、0.75 $g \cdot g^{-1}$、0.76 $g \cdot g^{-1}$ 和 0.76 $g \cdot g^{-1}$。PNP-CTMAB-PCH 和 PNP-CPC-PCH 热稳温度达 750 ℃，优于有机膨润土。

废弃有机膨润土合成 PCH 的过程大致如下：废弃有机膨润土经过“孔道-模板”法处理后，可形成孔结构与原土和有机膨润土有很大差异的多孔黏土材料；PNP 的存在使 PCH 中小孔径空隙的比例有所增加，有利于吸附低浓度气体。此方法合成的 PCH 有望应用于 VOC 的吸附处理，为解决废水处理中有机膨润土的资源化难题提供了一条新途径。

参 考 文 献

1　苏玉红，朱利中，陈苏晓. 有机膨润土多次吸附水中苯酚的性能及机制研究. 环境科学，2001，

22：55～59

2 Zhu L，Li Y，Zhang J. Sorption of organobentonite to some organic pollutant in water. Environ Sci Technol，1997，31（5）：1407～1410

3 朱利中，胡建中，沈小强等. 有机膨润土吸附对硝基苯酚的性能及其在水处理中的应用初探. 环境科学学报，1995，15（3）：316～321

4 沈钟，王果庭. 胶体与表面化学. 第2版. 北京：化学工业出版社，1997

5 Marsh K N. Recommended reference materials for the realization of physicochemical properties. Oxford：Blackwell Scientific Publications，1987

6 Wexler A S，Seinfeld J H. Second-generation inorganic aerosol model. Atmos Environ，1991，25A：2731～2748

7 Gregg S J，Sing K S W. Adsorption，Surface Area and Porosity. London：Academic Press，1982

8 Barrett E P，Joyner L G，Halenda P P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. Ⅰ. Computations from nitrogen isotherms. J Am Chem Soc，1951，73：373～380

9 Pichowicz M，Mokaya R. Porous clay heterostructures with enhanced acidity obtained from acid-activated clays. Chemical Communications，2000，20：2100～2101

10 Pinnavaia T J，Galarneau A. Porons clay heterostructures prepared by gall-ery templated Synthesis US 5834391，1998

11 Galarneau A，Barodawalla A，Pinnavaia T J. Porous clay heterostructures formed by gallery-templated synthesis. Nature，1995，374：529～531

12 Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass，mica and platinum. J Am Chem Soc，1918，40：1361～1403

13 Ościk J. Adsorption. Chichester：Ellis Horwood，1982

14 Dubinin M M. Chemistry and Physics of Carbon. New York：Marcel Dekker，1966

15 Chen S G，Yang R T. Theoretical basis for the potential theory adsorption isotherms. The Dubinin-Radushkevich and Dubinin-Astakhov equations. Langmuir，1994，10：4244～4249

16 Reucroft R J，Simpson W H，Jonas L A. Sorption properties of activated carbon. J Org Chem，1971，75：3526～3531

17 Dubinin M M，Stoechkli H F. Homogeneous and heterogeneous micropore structure in carbonaceous adsorbents. J Colloid Interface Sci，1980，75：34～42

18 Bering B P，Serpinskiĭ V V. The computation of heat and entropy of adsorption from one adsorption isotherm. Doklady Akad Nauk S S S R，1957，114：1254～1256

第 8 章　有机膨润土的生产及工程应用

8.1　新型有机膨润土生产

我们以优质天然钠基膨润土为原料，经高度提纯和改性，再用表面活性剂插层改性，研发生产了 ZD 系列新型有机膨润土。该系列产品具有吸附性能好、吸附容量大等优点，可用于废水处理等环境污染控制与修复，如吸附处理一般用生物法难以降解的对硝基苯酚、多环芳烃等有机污染物，去除效率高于 90%。因此，有机膨润土在环境保护，特别是废水处理工程中具有良好的市场应用前景。

为更好地推广和使用该系列产品，并实现产业化，我们完成了 3 种 ZD 系列新型有机膨润土产品的中试生产，各项指标均达到该产品的技术要求。

8.1.1　ZD 系列新型有机膨润土的生产工艺

1. 工艺及流程

优质钠基天然膨润土原矿用水分散，再经除砂、改性、离心提纯。提纯后膨润土的阳离子交换容量（CEC）≥95 $cmol \cdot kg^{-1}$。在 60～70 ℃、pH 为 4～6、搅拌情况下，往膨润土浆液中加入规定量的复合表面活性剂，搅拌反应 2 h 后，冷却至 50～55 ℃，压滤脱水，水洗后压榨，滤饼经初碎、干燥、粉碎，分级包装。工艺流程简图如图 8-1 所示。

2. 原材料

（1）十二烷基三甲基溴化铵（DTMAB，相对分子质量 308.3），生产编号 HR501，含量≥98%；

（2）十二烷基磺酸钠（SDS，相对分子质量 272.4），生产编号 HR502，含量≥98%；

（3）十六烷基三甲基溴化铵（CTMAB，相对分子质量 364.5），生产编号 HR503，含量≥98%；

（4）辛基酚聚乙烯醚（TX-100，相对分子质量 628），生产编号 HR504，含量≥98%；

（5）四甲基溴化铵（TMAB，相对分子质量 154），生产编号 HR505，含量≥98%；

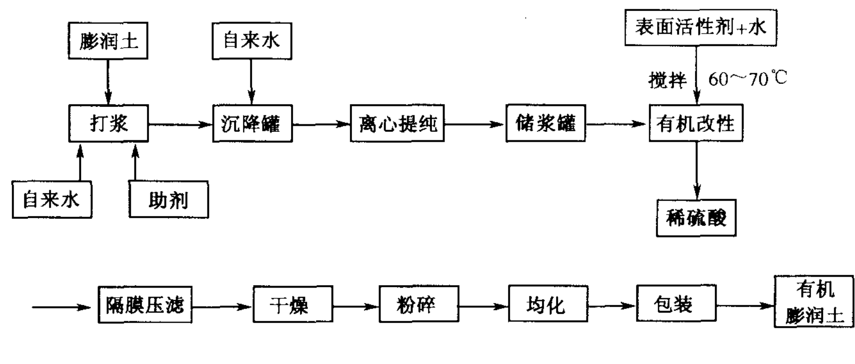


图 8-1 有机膨润土生产工艺流程图

（6）膨润土原矿、提纯后阳离子交换容量（CEC）≥95 cmol·kg^{-1}。

3. ZD 系列新型有机膨润土的技术要求

ZD 系列产品型号规定见表 8-1。

表 8-1 ZD 系列产品型号规定

产品型号	相应的产品类别
ZD-1	120DTMAB-20SDS
ZD-2	60CTMAB-20TX-100
ZD-3	60DTMAB-40TMAB

ZD 系列产品技术要求详见表 8-2。

表 8-2 ZD 系列产品技术要求

指标	ZD-1	ZD-2	ZD-3
外观	白色粉末	白色粉末	白色粉末
有机碳含量/%	≥20	≥19	≥12
饱和吸附容量(对硝基苯酚)/(mg·g^{-1})	≥350	≥350	≥350
多环芳烃去除率/%	≥90	≥90	≥90

8.1.2 ZD 系列产品中试步骤

（1）1800 kg 优质钠基膨润土加入 2 m^3 自来水，并开启高速搅拌机打浆搅拌

1 h，加 7 kg 钠盐分散剂，继续搅拌 2 h。打浆时，两个打浆机平行生产。

（2）打浆完毕后，浆液泵入沉降罐，并加水，开启搅拌机搅拌，加水至刻度时，继续搅拌 0.5 h 后，关闭搅拌机，静置 3～4 h。

（3）上层浆液泵入卧式离心机，在差速 25、转速为 2500 $r \cdot min^{-1}$时，抽提膨润土浆液，浆液泵入两个 10 m^3反应池，搅拌均匀后，取样测定含固量，并用蒸汽直接加热至 60～70 ℃。

（4）根据浆液含固量及膨润土的 CEC 值，计算所需表面活性剂的用量，并溶解于 20 倍表面活性剂质量的 40～50 ℃热水中，搅拌均匀，逐步放入反应，全部放完后，再搅拌 1h。

（5）泵入隔膜压滤机脱水，并用水反吹 2～3 次，压干放料至规定地点。分多次压滤脱水，集中归类堆放。

（6）滤饼经初碎后，通过皮带输送机送入闪蒸干燥机干燥，干燥时进风温度＜220 ℃，气流物料混合温度＜90 ℃，布袋温度＜70 ℃。

（7）干燥后的物料经粉碎机粉碎，粒度经所流分级后到储罐，有机膨润土产品均化后，取样检验并包装。

8.1.3　ZD 系列中试产品的性能

ZD 系列新型有机膨润土中试产品的性能测试结果见表 8-3。结果表明，每个品种的各项性能测试指标均达到了标准。

表 8-3　ZD 系列新型有机膨润土性能的测试结果

测试指标	ZD-1	ZD-2	ZD-3
有机碳含量/%	21.8	19.5	12.3
饱和吸附容量(对硝基苯酚)/($mg \cdot g^{-1}$)	362	350	351
去除率(多环芳烃)/%	97.8	94.0	90.2
外　观	白色粉末	白色粉末	白色粉末

8.2　废水处理工程应用

8.2.1　电镀废水处理工程

常用的化学沉淀工艺很难将电镀废水中有机污染物处理到达标水平。我们利用废水中存在的微量表面活性剂，投加 1.5 $kg \cdot t^{-1}$的膨润土，实现了有机膨润土合成-废水处理一体化工艺，同时去除了电镀废水中的重金属和表面活性剂等

有机污染物。在初步试验的基础上，成功地将成果应用到电镀废水处理工程（规模为 240 $m^3 \cdot d^{-1}$）。电镀废水处理工程的工艺和设施见图 8-2。

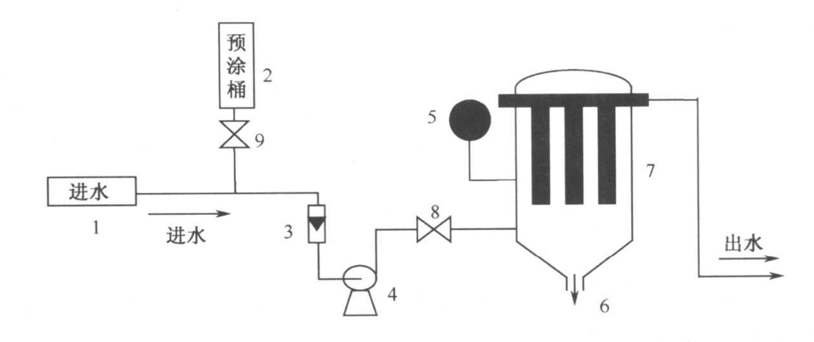


图 8-2　电镀废水处理示范工程的工艺流程图

1. 进出口　2. 预涂桶　3. 流量计　4. 变频泵　5. 压力表　6. 泥渣出口　7. 过滤机　8、9. 气阀

近一年的实际运行表明，出水水质稳定达标，处理效果见表 8-4。废水中加入膨润土处理后，电镀废水的 COD_{Cr} 由 180 $mg \cdot L^{-1}$ 降为 70 $mg \cdot L^{-1}$，COD_{Cr} 去除率大于 75%，Cr（Ⅵ）、Cu^{2+}、CN^- 的去除率均大于 90%；出水 COD_{Cr} 稳定达标，解决了长期困扰电镀行业废水排放不能全面达标的技术难题。

表 8-4　电镀废水处理效果

指　标	Cr（Ⅵ）	Cu^{2+}	CN^-	COD_{Cr}
出水水质/($mg \cdot L^{-1}$)	0.45	0.58	0.02	60
排放标准/($mg \cdot L^{-1}$)	0.5	1.0	0.5	100
去除率/%	96.5	93.7	94.2	75

废水工程应用表明，有机膨润土合成-废水处理一体化工艺可同时吸附处理电镀废水中的重金属（Cu^{2+} 等）和表面活性剂等有机污染物，处理后出水的 COD_{Cr} 和 Cu^{2+} 等重金属能达到国家一级排放标准，出水清澈（图 8-3），排出污泥脱水效果好（图 8-4）。为高效处理中小型电镀行业废水提供了一条新途径，具有广阔的市场应用前景。

8.2.2　印染废水处理工程

有机膨润土合成-废水处理一体化工艺已成功应用到印染废水处理工程（300 $t \cdot d^{-1}$），即利用印染废水中存在的微量表面活性剂，投加 0.5 $kg \cdot t^{-1}$ 膨润土，实施有机膨润土合成-废水处理一体化工艺，同时去除废水中的染料和表



图 8-3　废水处理后的出水情况



图 8-4　废水处理后污泥情况

面活性剂等有机污染物。废水处理工程应用表明，印染废水的平均脱色率为 91.1%，COD_{Cr}平均去除率为 28.8%，特别能去除废水中的难降解有机污染物，如 2，4-二硝基苯酚的去除率达 98%，改善了废水的可生化性；同时，投加膨润土极大地改善了物化污泥的脱水性能，污泥含水率从 99.95%降至 98.0%。

有机膨润土已用于污水厂污水处理中试工艺（$24\ t \cdot d^{-1}$）（图 8-5，图 8-6）。该污水主要为染料废水，初始 COD_{Cr} 为 1599 $mg \cdot L^{-1}$，经生物处理后废水 COD_{Cr}降到 275.3 $mg \cdot L^{-1}$，再经有机膨润土吸附处理后，出水 COD_{Cr}降为 121 $mg \cdot L^{-1}$；色度由吸附处理前的 300 倍降到 100 倍以下（图 8-7，图 8-8）。结果

表明，有机膨润土能有效去除COD_{Cr}和色度（图 8-8，表 8-5），是良好的污水处理吸附剂。

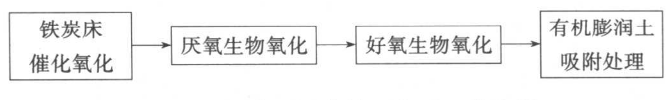
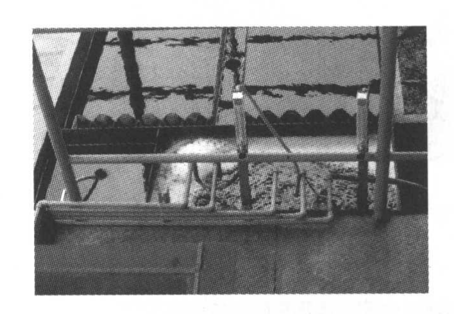


图 8-5　污水厂污水处理中试工艺流程



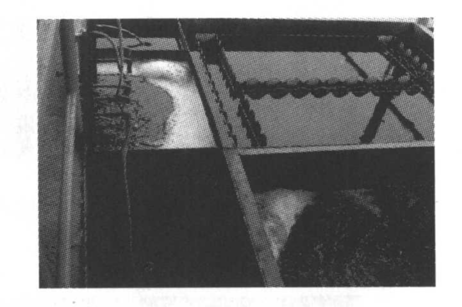


图 8-6　污水厂污水处理中试装置

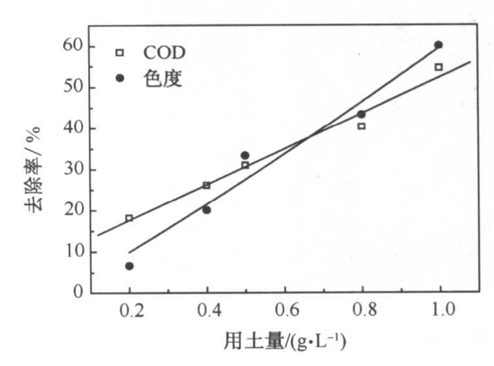


图 8-7　COD、色度去除率与有机膨润土用量的关系



图 8-8　有机膨润土的脱色效果

在印染废水处理中试工艺中，加入不同量的膨润土，搅拌 30 min，用 5 mg·L^{-1}聚合氯化铝絮凝沉淀。结果表明（表 8-5），有机膨润土（OB）+膨润土（Bent）吸附处理印染废水，其色度和COD_{Cr}去除效果较好，且用量较低，具有较好的工程应用前景。

表 8-5　印染废水处理效果

用土量/($g \cdot L^{-1}$)	色度/倍	色度去除率/%	COD_{Cr}/($mg \cdot L^{-1}$)	COD_{Cr}去除率/%
1.0 OB	100	66.7	200.3	27.1
0.8 OB+0.2 Bent	120	60	187.3	31.9
0.6 OB+0.4 Bent	150	50	179.7	34.7
0.5 OB+0.5 Bent	180	40	175.4	36.2
0.4 OB+0.6 Bent	180	40	165.8	39.7
0.2 OB+0.8 Bent	200	33.3	136.9	50.2
1.0 Bent	200	33.3	125.1	54.5

8.2.3　焦化废水处理工程

在一系列条件优化试验基础上，各取原水 1 L，平行样 3 份，分别加入 2 g 不同样品的膨润土，振荡 30 min，静置 30 min，测定原水和处理后出水的 COD_{Cr}及色度，计算相应的去除率，结果见表 8-6。

表 8-6　不同种有机膨润土吸附处理焦化废水的处理效果

土样	COD_{Cr}/($g \cdot L^{-1}$)	COD_{Cr}去除率/%	挥发酚/($g \cdot L^{-1}$)	挥发酚去除率/%	色度/倍	色度去除率/%
初始值	2810	—	786.5	—	120	—
A 样	2638	6.12	748.3	4.86	110	8.33
B 样	2682	4.56	752.5	4.32	120	0
C 样	2588	7.90	632.4	19.59	30	75
D 样	2468	12.17	618.7	21.34	15	87.5

注：A 为活性土；B 为原土；C 为 50%CEC 交换的膨润土；D 为 100%CEC 交换的膨润土。

在某钢铁集团公司焦化废水处理工程（2000 $t \cdot d^{-1}$）中，应用我们提供的膨润土原土、活性土和有机膨润土吸附处理焦化废水。试验结果表明，在有机膨润土投加量为 2 $kg \cdot t^{-1}$时，焦化废水原水的平均脱色率达 87.5%，COD_{Cr}和挥发酚去除率分别为 12.17%和 21.34%。投加 2 $kg \cdot t^{-1}$有机膨润土，补充 50 $g \cdot t^{-1}$的 PAC，连续 30 天的工程应用统计数据表明，废水 COD_{Cr}、挥发酚和氰化物的去除率分别达 20.65%、24.75%和 34.65%。

焦化废水处理工程应用表明：①有机膨润土对焦化废水具有较好的脱色效果，对废水 COD_{Cr}、挥发酚及氰化物也有一定的去除作用；②有机膨润土可降低焦化废水的毒性，改善废水的可生化降解性，B/C 值由 0.22 提高到 0.29；③有机膨润土还可改善焦化废水中悬浮物的沉降性能，使沉淀池的出水负荷由 1.2 $m \cdot h^{-1}$提高

到 2.0 m·h^{-1}。因此，有机膨润土是一种良好的吸附材料，对焦化废水具有较好的脱色效果，同时能去除部分难降解有机污染物，改善废水的可生化性及悬浮物的沉降性能。

8.3 小　　结

（1）在实验研究的基础上，完成了有机膨润土的扩大生产，规模达到每批（天）生产 500 kg，各项指标均达到了该系列产品的技术要求。

（2）有机膨润土合成-废水处理一体化工艺可同时吸附处理电镀废水中重金属和难降解有机污染物，COD_{Cr}去除率大于 75%，Cr（Ⅵ）、Cu^{2+}、CN^-去除率均大于 90%；处理后出水的 COD_{Cr}和 Cu^{2+}等重金属能达到国家一级排放标准，且出水清澈、污泥脱水效果好。有机膨润土合成-废水处理一体化工艺为中小型电镀行业废水处理提供了一条新途径。

（3）废水处理工程应用表明，利用废水中存在的微量表面活性剂，投加少量膨润土，可实施有机膨润土合成-废水处理一体化工艺，同时去除废水中的染料和表面活性剂，脱色率和 COD_{Cr}去除率较高，并改善污泥的沉降性能。有机膨润土是一种良好的环境吸附材料，对焦化废水有较好的脱色效果，能有效去除难降解有机污染物，改善废水的可生化性及悬浮物的沉降性能，为有机废水达标排放创造了良好条件。

第 9 章　有机膨润土在环境污染控制中的应用及研究展望

有机膨润土具有良好的吸附性能，在废水、废气吸附处理及污染环境修复中有很好的应用前景。长期以来，由于有机膨润土合成工艺复杂、废水处理中固-液分离困难、不易回收利用、处理成本较高，常见的有机膨润土功能结构单一，不能有效处理各类复杂的有机废水，导致有机膨润土在废水处理等污染控制中的应用仍停留在实验室研究阶段。此外，有机膨润土的结构特征、吸附性能及机制研究，尚不能为开发新型有机膨润土及其应用提供理论依据。针对这一情况，十多年来，我们研发了一系列新型的双阳离子有机膨润土、阴-阳离子有机膨润土和阳-非离子有机膨润土，并首次应用微波合成有机膨润土；部分新型有机膨润土已实现产业化。重点研究了新型有机膨润土及其在污染控制中的应用及机制，分析表征了新型有机膨润土的结构特征；深入探讨了废水、废气吸附处理中有机膨润土的结构-效应关系，特别是有机膨润土吸附废水或空气中有机污染物的性能、机制及其与改性时所用原土、表面活性剂种类、组成、浓度及有机物本身性质等之间的关系，发现有机膨润土能高效吸附处理水中多环芳烃等难降解有机污染物。开发了有机膨润土合成-废水处理一体化新工艺。建立了有机膨润土回收利用的途径和方法。基本攻克了新型有机膨润土合成生产、废水处理工艺、回收利用等一系列技术难题，取得了具有我国自主知识产权的有机膨润土合成生产和污染控制的成套技术。但有机膨润土广泛应用到废水处理等污染控制工程，仍需要解决废水处理后有机膨润土的工业化回收利用及处理成本较高等难题。

9.1　有机膨润土及其污染控制应用研究的主要成果

9.1.1　有机膨润土合成及结构特征

（1）微波合成有机膨润土的新方法，即用微波加热膨润土与表面活性剂溶液的混合物，制得有机膨润土，具有合成工艺简单、能耗低、省时等优点，合成过程中滤液可循环利用，消除了表面活性剂的污染。微波合成的有机膨润土具有质量稳定、外观均一、饱和吸附容量大、有机污染物去除率高、废水处理中表面活性剂不易脱附等优点。

（2）表面活性剂改性后膨润土的性质发生巨大变化，有机膨润土的层间距、有机碳含量增大，比表面和孔容变小，膨润土表面由亲水性逐渐变为疏水性，显

著提高吸附性能。有机膨润土的层间距及有机碳含量与改性所用表面活性剂种类、浓度有关。一般情况下，有机膨润土的层间距和有机碳含量随改性时所用表面活性剂的浓度增加而增大；当改性时所用表面活性剂的浓度相同时，表面活性剂的碳链愈长，其有机膨润土的层间距和有机碳含量愈大，如 80OTMAB-膨润土＞80CTMAB-膨润土＞80DTMAB-膨润土。

有机改性后膨润土的表面分形维数降低，说明经过改性后，膨润土表面形貌变得平滑、表面复杂性降低，与 AFM 和 BET 的结果一致。随着表面活性剂载量的提高，层间有机相从“似液态”向着“似固态”变化；高载量的有机膨润土与表面活性剂晶体的热分析结果较为相近，而低-中载量的有机膨润土则与表面活性剂晶体的性质相差较大，随载量的增加，吸附态表面活性剂从非晶体态逐步转变为晶体态。

膨润土上吸附态表面活性剂的结构随负载量的增加逐渐发生了演变：当负载为 0.2 CEC（膨润土交换容量的 20%）时，表面活性剂在膨润土层间稀疏平卧单层→0.4 CEC 较密平卧单层→0.8 CEC 平卧双层＋少量的平卧单层→1.0 CEC 平卧双层→1.2 CEC、1.6 CEC、1.8 CEC 假三层→2.0 CEC 低夹角倾斜单层＋平卧双层平卧→2.4 CEC、2.6 CEC 高夹角倾斜单层→2.8 CEC、3.0 CEC 低夹角倾斜双层→3.2 CEC、3.6 CEC、4.0 CEC 高夹角倾斜双层相。因此，吸附态表面活性剂从低负载量的“表面膜”逐渐演变到高负载量的“分配相”。低负载量时，表面活性剂在膨润土上形成一层表面吸附膜，对有机污染物产生强的表面吸附作用；高负载量时，表面吸附膜逐渐转化为分配相，对有机污染物产生分配作用；当表面活性剂的负载量约为 1.0 CEC 时，有机膨润土的吸附性能最好。

9.1.2 水中有机膨润土的吸附性能、机制及规律

（1）有机膨润土去除水中有机污染物的效率远高于未改性的膨润土（原土），其去除率与改性时所用表面活性剂的浓度成正相关，但当加入的表面活性剂量超过原土的 CEC 时，去除率不随表面活性剂加入量的增大而增大，如系列 CTMAB-膨润土对有机污染物的去除率大小为 100CTMAB～80CTMAB＞60CTMAB＞40CTMAB＞20CTMAB-膨润土。当改性所用表面活性剂的浓度相同时，有机污染物的去除率随改性时所用表面活性剂碳链的增长而增大，如 80OTMAB＞80CTMAB＞80DTMAB-膨润土。同一有机膨润土（如 CTMAB-膨润土）对有机污染物的去除率还与有机物本身的性质有关，如 α-萘胺、β-萘胺、α-萘酚＞对硝基苯酚＞甲苯＞苯酚＞硝基苯＞苯胺。100CTMAB-膨润土吸附处理水中对硝基苯酚的效率大于 95%、饱和吸附容量达 359 $mg \cdot g^{-1}$。

有机膨润土对水中非极性或弱极性有机物的吸附主要由分配作用所致，等温吸附曲线呈线性；对极性有机物的吸附由表面吸附所致，等温吸附曲线呈非线

性；对中等极性有机物，表面吸附和分配作用同时发生，等温吸附曲线基本呈线性。分配作用的强弱常用分配系数（K_{oc}、K_d）来表示，当表面活性剂负载量较低时，K_d 与有机碳含量成正相关，而 K_{oc}与表面活性剂的负载量有关。

（2）双阳离子有机膨润土对有机物的吸附量与改性时长、短两种碳链的配比有关；当加入的配比相同时，随双阳离子中长碳链季铵盐碳链的增长而增大。有机膨润土对水中有机污染物的吸附主要由分配作用和表面吸附所致。分配作用和表面吸附对吸附作用的贡献率分别为 $Q_P = K_{oc} \cdot f_{oc} \cdot c_e$，$Q_A = a\ln c_e + b - K_{oc} \cdot f_{oc} \cdot c_e$，相对贡献率的大小与改性时所用表面活性剂的组成、配比及有机物本身的性质、浓度有关。当有机物浓度较低时，以表面吸附为主；当有机物浓度较高时，以分配作用为主。双阳离子有机膨润土对低浓度有机污染物具有较强的表面吸附作用，对高浓度有机污染物可作为强的分配介质，因此，可用于各类有机废水的吸附处理。

（3）用阴-阳离子混合表面活性剂改性制得一系列阴-阳离子有机膨润土，发现在一定条件下，有机膨润土中的阴-阳离子混合表面活性剂对水中有机污染物能产生协同增溶/分配作用，由此，对有机污染物产生协同吸附作用。如 CPC/SDBS-膨润土对苯酚的去除率比 SDBS-膨润土高 26.5%。

（4）阳-非离子有机膨润土的 f_{oc}高于相应的单阳离子和单非离子有机膨润土的有机碳含量之和，层间距 3.07 nm，远大于单阳离子有机膨润土。阳-非离子有机膨润土有机相的分配作用提高，对水中有机污染物的吸附性能显著增强。例如，60CTMAB/20TX100-膨润土对 20 mg/L 硝基苯的去除率比单阳离子有机膨润土提高 11%。

9.1.3　有机膨润土合成-废水处理一体化新工艺

（1）常规的有机膨润土吸附处理废水工艺由有机膨润土合成和废水处理两个独立的工艺构成。提出的有机膨润土合成-废水处理一体化新工艺，将膨润土直接投到含表面活性剂的有机废水中，或将膨润土与表面活性剂投到待处理的有机废水中，经搅拌、沉淀，同时实施有机膨润土合成和有机污染物吸附处理，废水达标后排放，污泥循环利用。该工艺省略了有机膨润土制备的整套工序，节约了能源和水资源；废水处理工艺流程简单、操作方便，消除了有机膨润土制备和使用过程中表面活性剂的二次污染。有机膨润土合成-废水处理一体化技术对有机废水的去除效率优于传统的有机膨润土吸附处理，如 CTMAB 加入量为 0.20 CEC～0.80 CEC 时，一体化工艺吸附处理水中对硝基苯酚的效率比传统的有机膨润土吸附处理高 15%～27%；处理 20 mg/L β-萘酚、对硝基苯酚、苯酚的去除率分别为 97.5%、80.3%、57.3%，印染废水的脱色率大于 85%，COD_{Cr} 去除率大于 70%。因此，有机膨润土合成-废水处理一体化工艺能显著降低废水处

理的成本，易推广使用。

（2）微波能进一步增强有机膨润土合成-废水处理一体化吸附处理染料废水的效果，同时大幅提高废水处理的速度，并大幅减少表面活性剂用量，降低处理成本。如在膨润土用量 1.0 g · L^{-1}、CPC 浓度 120 mg · L^{-1}（0.28 CEC）、微波处理 60 s 的条件下，中性红染料的脱色率达 97.2%。用常规的有机膨润土合成-废水处理一体化技术，若要达到相同的处理效果，则需投加 1.00 CEC 的 CPC，并处理 30 min。

（3）采用吸附-分离动态膜一体化技术处理酸性橙Ⅱ染料废水，脱色效率高，并改善固-液分离效果。如处理含 100 mg · L^{-1} 酸性橙Ⅱ的染料废水，在 CTMAB-膨润土投加量 2.0 g · L^{-1}、滤速 2.4 m · h^{-1}、处理周期 65 min 的操作条件下，脱色率达 90.5%，COD 去除率达 80.5%，悬浮物浓度小于 1.8 mg · L^{-1}。相同实验条件下，单独有机膨润土吸附与吸附分离一体化技术的脱色率分别为 82.3%和 90.5%。因此，吸附分离一体化处理技术，成功解决了有机膨润土固-液分离困难的问题，同时提高了染料的脱色率。

9.1.4 有机膨润土吸附 VOC 的特征及机制

（1）空气中自然干燥的有机膨润土对苯蒸气的吸附能力远大于原土。原土对苯蒸气的等温吸附曲线为非线性，其吸附作用由膨润土矿物的表面吸附作用所致；有机膨润土对苯蒸气的等温吸附曲线呈线性，吸附作用由分配作用所致。苯蒸气的吸附系数 K_d 值大小与有机膨润土中表面活性剂含量（有机碳含量 f_{oc}）呈正相关，与其比表面积呈负相关，吸附系数与温度成负相关。苯蒸气在原土和有机膨润土上的吸附均为放热反应，其在原土上的吸附热为 −4.66 kJ · mol^{-1}，在有机膨润土上的吸附热为 −13.46～−5.56 kJ · mol^{-1}。

（2）有机膨润土对 VOC 的吸附作用表现出类似分子筛的吸附选择性，吸附能力的大小与有机物的相对分子质量、分子结构、饱和蒸气压、沸点等物理化学性质有关，对苯系物和相对分子质量较大的酯类、酮类等的吸附作用较强。温度对有机膨润土吸附有机物能力的影响取决于吸附热的大小，吸附热越大的物质，吸附平衡常数也越大。有机膨润土对大部分挥发性有机物的吸附热绝对值比蒸发热稍小，热效应比常见吸附剂小，有利于热脱附再生。

（3）有机膨润土与 VOC 间的吸附作用力有 π-/n-电子作用、氢键酸作用、氢键碱作用、空穴/弥散作用以及极化/偶极作用。对特定的吸附剂，不同作用力的相对贡献取决于吸附质分子的物理化学性质，并可用 LSER 方程做定量预测。CTMAB-膨润土吸附 VOC 的作用力主要来自空穴/弥散作用、氢键酸、氢键碱作用、π-/n-电子作用，极化/偶极作用对大多数 VOC 吸附没有贡献。例如，CTMAB-膨润土吸附 1-戊醇的各种机制的相对贡献率为：空穴/弥散作用 45%、

氢键酸作用 24%、氢键碱作用 24%、π-/n-电子 7%。如果按吸附/分配模型，则分配作用相对贡献为 45%，表面吸附贡献为 55%。LSER 能较好解释有机膨润土吸附 VOC 的机制，同时为开发新型高效吸附材料提供理论基础。

9.1.5　有机膨润土的回收利用方法

(1) 有机膨润土可多次吸附处理有机废水，不但能降低废水处理成本，同时减少有机物的二次污染。如 120CTMAB-膨润土和 120CTMAB/20SDS-膨润土 6 次吸附处理有机废水，仍有良好的吸附性能。多次吸附后，总吸附量中表面吸附的贡献趋于恒定，分配作用占主导地位。

(2) 采用氮气保护下碳化的方法，实现有机废水处理后有机膨润土的资源化，并重新用于苯胺废水的吸附处理，其去除率达 80%以上，基本解决了有机膨润土回收利用的难题。

(3) 废水处理后回收的有机膨润土可制成高性能中孔纳米吸附材料 (PCH)。利用吸附处理含对硝基苯酚 (PNP) 废水后废弃的 CTMB-膨润土和 CPC-膨润土为主要原料，分别合成 PNP-CTMAB-PCH 和 CTMAB-PCH，其比表面积分别为 661.5 $m^2 \cdot g^{-1}$、690.4 $m^2 \cdot g^{-1}$，孔容分别为 0.25 $cm^3 \cdot g^{-1}$、0.27 $cm^3 \cdot g^{-1}$，均接近或高于普通活性炭，远高于有机膨润土。PCH 吸附 VOC 的性能很好，对苯、四氯化碳等典型 VOC 的吸附能力在中高浓度时优于活性炭。如 25 ℃、$p/p_0=0.88$ 的条件下，CTMAB-PCH、PNP-CTMAB-PCH、CPC-PCH 和 PNP-CPC-PCH 对苯的吸附量分别为 0.52 $g \cdot g^{-1}$、0.60 $g \cdot g^{-1}$、0.35 $g \cdot g^{-1}$ 和 0.35 $g \cdot g^{-1}$，对四氯化碳的吸附量分别高达 0.70 $g \cdot g^{-1}$、0.75 $g \cdot g^{-1}$、0.76 $g \cdot g^{-1}$ 和 0.76 $g \cdot g^{-1}$。PNP-CTMAB-PCH 和 PNP-CPC-PCH 热稳温度达 750 ℃，优于有机膨润土。因此，PCH 在 VOC 污染控制中有很好的应用潜力，为解决废水处理中有机膨润土的资源化利用提供了一条新途径。

9.1.6　新型有机膨润土生产及废水处理工程应用

在实验研究的基础上，完成了三种 ZD 系列新型有机膨润土产品的中试生产，并实现产业化，各项指标均达到了产品的技术要求。新型有机膨润土已应用到焦化废水处理工程 (2000 $t \cdot d^{-1}$)，有机膨润土合成-废水处理一体化工艺已成功用于印染废水处理 (300 $t \cdot d^{-1}$)、电镀废水处理 (240 $t \cdot d^{-1}$) 等工程，取得了显著的环境效益和经济效益。

(1) 有机膨润土合成-废水处理一体化工艺可同时吸附处理电镀废水中有机污染物和重金属，COD_{Cr}去除率大于 75%，Cr (Ⅵ)、Cu^{2+}、CN^-去除率均大于 90%；处理后出水的 COD_{Cr}和 Cu^{2+}等重金属能达到国家一级排放标准，且出水

清澈、污泥脱水效果好。为中小型电镀行业废水处理提供了一条新途径。

（2）利用废水中存在的微量表面活性剂，投加少量膨润土，可实施有机膨润土合成-废水处理一体化工艺，同时去除印染废水中的染料和表面活性剂，脱色率和 COD 去除率较高，并改善污泥的沉降性能。

（3）有机膨润土是一种良好的环境吸附材料，对焦化废水脱色效率高，能有效去除难降解有机污染物，对 COD、挥发酚等有机污染物也有较好的去除作用，并改善废水的可生化性及悬浮物的沉降性能，为有机废水达标排放创造良好条件。

9.2 有机膨润土及其污染控制应用研究的主要创新点

（1）首次合成阴-阳离子有机膨润土、阳-非离子有机膨润土，发现对废水中有机污染物有显著的协同去除作用。如 120CTMAB/SDS-膨润土对苯的去除率为 91.0%，比 120CTMAB-膨润土高 22.9%；60CTMAB/20TX100-膨润土对硝基苯的去除率比单阳离子有机膨润土高 11%。为开发新型高效有机膨润土并降低废水处理成本提供了一条新途径。

（2）提出并证实有机膨润土的“吸附结构模型”。即低负载量时，表面活性剂在膨润土上形成一层表面吸附膜，对有机污染物产生强的表面吸附作用；高负载量时，表面吸附膜逐渐转化为分配相，对有机污染物产生分配作用；当表面活性剂的负载量约为 1 CEC 时，有机膨润土的吸附性能最好。首次定量描述了分配作用和表面吸附对有机膨润土吸附作用的相对贡献率，即 $Q_P = K_{oc} \cdot f_{oc} \cdot c_e$，$Q_A = a\ln c_e + b - K_{oc} \cdot f_{oc} \cdot c_e$，为设计和开发新型高效多功能有机膨润土及其在污染控制中的应用提供理论基础。

（3）建立了预测有机膨润土吸附 VOC 的性能、机制及相对贡献的新方法。CTMAB-膨润土吸附 VOC 的作用力主要有空穴/弥散作用、氢键酸及氢键碱作用、π-/n-电子作用，极化/偶极作用对大多数 VOC 吸附没有贡献，LSER 方程可定量预测不同作用力的相对贡献。为开发新型高效有机膨润土，并用于 VOC 吸附处理提供科学依据。

（4）发明了微波合成有机膨润土的新方法。微波合成所需时间由常规合成的 2 h 降至 2 min，能耗降低 50%以上，其吸附性能及稳定性均优于常规有机膨润土，并消除了合成过程中表面活性剂的污染。微波合成的有机膨润土质量稳定、饱和吸附量大、废水吸附处理效率高。如微波合成的 CPC-膨润土对酸性大红染料的脱色率比常规合成的有机膨润土提高 15%，且废水处理中表面活性剂不易脱附。解决了有机膨润土合成工艺复杂、耗时耗能等技术难题。

（5）发明了有机膨润土合成-废水处理一体化新工艺，并成功用于印染、电

镀等废水处理工程。该工艺省略了有机膨润土合成的整套工序，废水处理效率优于传统的有机膨润土，且工艺流程简单、操作方便，污泥可循环使用，吸附饱和后可再生利用，显著降低处理成本。若用该工艺处理电镀/印染等废水，只需加入少量膨润土，充分利用废水中本身存在的微量表面活性剂，即可实施有机膨润土合成-废水处理一体化工艺，同时有效去除电镀废水中的有机污染物和重金属，或印染废水中的染料和表面活性剂等污染物，脱色率高，并能改善废水的可生化性及悬浮物的沉降性能，废水处理的原料成本下降 90%以上，经济效益和环境效益显著。

提出的微波强化有机膨润土合成-废水处理一体化技术，能进一步增强吸附处理染料废水的效果，提高废水处理的速度，并大幅减少表面活性剂用量。建立了吸附-分离一体化动态膜废水处理新技术。解决了废水处理中有机膨润土固-液分离难等问题。

（6）成功地将废水处理后回收的有机膨润土制成高性能中孔纳米吸附材料，并用于高浓度有机废气的吸附处理。为解决废水处理中有机膨润土的资源化难题提供了技术支撑。

9.3　有机膨润土及其在污染控制中应用的研究展望

半个多世纪以来，有机膨润土及其在污染控制中应用的基础研究已取得重要进展，开拓了有机膨润土在环境污染控制中应用的新领域，并在废水处理工程中显现出巨大的应用潜力。但有机膨润土吸附处理废水成本较高，不能高效处理各类复杂的有机废水，导致部分废水 COD 去除率不高、废水处理后有机膨润土的工业化回收利用较难等问题，一定程度上仍制约着有机膨润土在废水处理等污染控制工程中的广泛应用。因此，需进一步加强有机膨润土及其在污染控制工程中应用的基础和实践研究，为有效开发利用我国丰富的膨润土资源及其在环境保护中的应用、提升膨润土系列产品的附加值、增加出口创汇等提供科学依据和技术支撑。

（1）有机膨润土的结构-效应关系

进一步研究有机膨润土的结构-效应关系、吸附过程机理及规律，包括有机膨润土中表面活性剂的负载量对吸附容量和有机物去除效果的影响等，开发具有吸附性能良好、结构功能可调控、性能/价格高、抗冲击性强、可多次使用、最终能再生利用的系列新型高效多功能有机膨润土，以高效吸附处理各类复杂（含不同浓度和极性的有机污染物）的有机废水，并显著降低处理成本，为有机膨润土在环境污染控制工程中应用奠定基础。

（2）新型有机-无机复合膨润土

研究开发一系列新型高效多功能有机-无机复合膨润土吸附材料。研究污染

物在新型有机-无机复合膨润土上的富集、分离、传质、界面迁移机制，特别是吸附-混凝、吸附-光催化降解协同作用的机制、规律、影响因素及调控方法。搞清有机-无机复合膨润土的结构-效应关系，特别是吸附-混凝、吸附-光催化协同作用的机制及影响因素，揭示其组成-结构-吸附/催化活性三者间的关系及其调控规律；开拓其在城市污水和饮用水深度处理中的应用，解析水污染控制中新型有机-无机复合膨润土合成-吸附-混凝-光催化-分离一体化工艺过程及机制。探讨有机-无机复合膨润土绿色回收利用的新方法，特别是光催化降解回收再生利用方法和机制、合成-吸附-回收一体化工艺。为有效开发新型高效多功能有机-无机复合膨润土及其在污染控制中的应用提供理论依据。

（3）有机膨润土合成-废水处理一体化工艺

有机膨润土合成-废水处理一体化工艺有广阔的应用前景，但由于实际废水的复杂性，如印染废水含多种染料和表面活性剂，因此，应研究各种类型混合表面活性剂改性的有机膨润土吸附处理废水中多种有机污染物的性能及影响因素，为调控有机膨润土合成-废水处理一体化工艺过程、有效处理各类复杂废水、进一步降低成本提供理论依据和技术支撑。同时要研究有机膨润土与各类絮凝剂联合处理废水的工艺条件，以显著提高废水 COD 的去除效率，改善固-液分离效果，解决其在污染控制应用中的关键技术问题。

（4）废水处理工程中有机膨润土的资源化

回收利用困难是制约有机膨润土在污染控制工程中应用的重要原因。研究有机膨润土多次使用或重复使用的工艺过程及机制，最大限度地利用膨润土的纳米结构效应和分配作用的机制，降低废水处理成本。探讨废水处理中有机膨润土回收利用的新途径，如化学和生物法再生有机膨润土的新方法。特别要研究有机膨润土与无机絮凝剂联合处理废水、一体化工艺处理电镀废水后污泥（含重金属和有机污染物的有机膨润土）的资源化途径，解决废水处理工程中废弃有机膨润土的资源化难题，消除二次污染，为有机膨润土在环境污染控制工程中应用提供保证。

（5）有机膨润土在其他环境保护领域的应用

由于特殊的纳米结构效应，有机膨润土系列产品具有吸附性能良好（吸附容量大、速度快）、结构功能可调控（产品可选择的余地较大）、易回收利用等优点，在环境污染控制，特别是难降解有机废水处理工程、污染环境修复、垃圾填埋处理工程、废气吸附处理、乃至在突发性环境污染事故的应急处理中具有巨大应用潜力，应加强相关领域的基础及应用研究，这对构建和谐社会、保障国家环境安全、实现经济社会的可持续发展等具有重要意义。